

SEP 14 1931

Band 200

Heft 1

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg, A. HOFFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHID-Münster, F. HÜLBERG-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, F. KEMENCZIEN, F. KREIMANN-Graz, N. S. KURZ-Berlin, J. LANZOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNSTEDT-Bonn, W. VOLLMER-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg, P. PFEIFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, W. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 28. August 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

W. FRAENKEL und E. HEYMANN: Richard Lorenz und sein Werk. (19. April 1931.)	Seite 1
P. A. THIESSEN und R. KÖPPEN-Göttingen: Ein kristallisiertes Ferrioxyd- 4-Hydrat. Mit einer Figur im Text. (13. Juli 1931.)	18
F. FOERSTER und J. JANITZKI-Dresden: Beiträge zur Kenntnis der schwef- lichen Säure und ihrer Salze. IX. Über die Einwirkung von schwef- liger Säure auf die Sulfide von Eisen, Zink und Mangan. (1. Juli 1931.)	23
H. ZUR STRASSEN-Frankfurt a. M.: Die Wirkung von Schwefel auf das schmelzflüssige Gleichgewicht $Fe + NiSiO_3 \rightleftharpoons Ni + FeSiO_3$. (19. Juli 1931.)	46
G. TAMMANN und H. ELSNER v. GRONOW-Göttingen: Über die spontane Kristallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lösungen. Mit 4 Figuren im Text. (18. Juli 1931.)	57
GUSTAV F. HÜTTIG, TAKUJI TSUJI und BÉLA STEINER-Prag: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLVI. Das System Wismut(III)oxyd/Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (18. Juli 1931.)	74
W. A. HOLZSCHMIDT-Iwanowo-Wosnjessensk: Über eine empirische Ge- setzmäßigkeit der chemischen Kinetik bimolekularer Reaktionen. Mit einer Figur im Text. (1. Juli 1931.)	82
J. E. ORLOW-Moskau: Über den Einfluß neutraler Elektrolyte auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Calciumcarbonat. Mit einer Figur im Text. (24. Juni 1931.)	87
K. HELLER und C. L. WAGNER-Prag: Zur Anreicherung von Kalium- isotopen in Pflanzen. Mit einer Figur im Text. (3. Juli 1931.) . .	105

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. SIEVERTS und E. L. MÜLLER: Das reziproke Salzpaar $MgCl_2$, $Na_2(NO_3)_2$, H_2O . II.
(6. August 1931.)
- P. GÜNTHER, A. KOTOWSKI und H. LEHL: Die Ermittelung des Basizitäts-
verhältnisses von Samarium und Gadolinium durch quantitative Röntgen-
analysen. (6. August 1931.)
- G. ASSARSSON: Untersuchungen über Calciumaluminate. I. Die Kristallisation
der Calciumaluminatlösungen bei 20°. (7. August 1931.)
- V. E. COSSLETT: Darstellung und Eigenschaften von Fluorecyan. (15. August 1931.)
- G. GRUBE, G. SCHÖNMANN, F. VAUPEL und W. WEBER: Das Zustandsdiagramm
der Kupfer-Goldlegierungen. (18. August 1931.)
- B. SISSKIND und J. KASARNOWSKY: Löslichkeit des Argons unter hohen
Drucken. (20. August 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so-
weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige
Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Richard Lorenz und sein Werk

Von W. FRAENKEL und E. HEYMANN

Mit RICHARD LORENZ, der am 23. Juni 1929 die Augen geschlossen hat, ist wieder einer der Männer dahingegangen, die nicht nur die Entwicklung der physikalischen Chemie von ihren Anfängen an mit-schaffend erlebt haben, sondern die auch als Pioniere dieser Wissenschaft sich die größten Verdienste um ihren Aufbau erworben haben.

Erstrecken sich auch die etwa 250 Veröffentlichungen, die zum größten Teil in dieser Zeitschrift erschienen sind, auf fast alle Gebiete der physikalischen Chemie, die geschmolzenen Salze waren doch das ureigenste Forschungsgebiet von RICHARD LORENZ. Hier entwickelte er die Methodik der Untersuchung am originellsten, hier werden am systematischsten die Einzelheiten gesammelt, alle Teilgebiete bearbeitet, und zu den geschmolzenen Salzen kehrt er auch immer wieder zurück, wie oft und wie intensiv ihn auch andere Probleme interessieren und fesseln.

In Jena bei GEUTHER promovierte LORENZ mit einer Arbeit über die Valenz des Bors, also über ein anorganisches Thema. Bei den vorangegangenen Studien, namentlich in Wien — er wurde dort 1863 geboren — hatte er zeitweilig sich der Medizin und wohl speziell der physiologischen Chemie zuwenden wollen, und diese Absicht trat noch einmal stärker zutage, als er nach der Promotion als Assistent nach Rostock ging. Aber es blieb bei einer Arbeit auf diesem Gebiete, die 1890 erschien und die Verbindung des Glutins mit Metaphosphorsäure behandelt.

Mit der bald darauf erfolgten Übersiedlung nach Göttingen sind die letzten Zweifel behoben, LORENZ kehrt zur reinen Chemie zurück und arbeitet in der Folgezeit als Assistent von WALLACH wieder auf anorganischem Gebiete. Ja, es sind sogar technische Probleme, und zwar solche metallurgischer Art, die ihn beschäftigen. So arbeitet er z. B. ein Verfahren aus zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl, das darauf beruht, daß man Stahlspäne bei so hohen Temperaturen, wie damals bei Anwendung eines Gasverbrennungsofens möglich war,

im Sauerstoffstrom verbrennt und die gebildete Kohlensäure auffängt. Bekanntlich ist dieses Verfahren mit kleinen Änderungen viel später auch zur Verwendung im Eisenhüttenlaboratorium gekommen, ohne daß allerdings bekannt geworden ist, daß die ursprüngliche Idee von LORENZ stammte. Daß man heute zu dieser Arbeit einen elektrischen Ofen benutzt, ist selbstverständlich.

Die Göttinger Zeit war für ihn, wie für so viele, bestimmend. Man vergegenwärtige sich, wie es damals in der dortigen Chemie aussah. Neben WALLACH im chemischen Institut, dem LORENZ stets größte Verehrung entgegengebracht hat, war seit 1890 auch NERNST dort, erst noch als Assistent im physikalischen Institut, bald aber im eigenen, neu gegründeten Institut für physikalische Chemie. Die erste Auflage des berühmten NERNST'schen Lehrbuches entstand damals; mit SCHÖNFLIES wurde aus der Erkenntnis, daß der Chemiker auch die Grundlagen der höheren Mathematik beherrschen müsse, die Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften geschrieben.

LORENZ erzählte gern von diesen Zeiten, vom anregenden Verkehr mit den Kollegen in der berühmten Tafelrunde im Bären, auch wie er, der der physikalischen Chemie erst als schon ausgelernter Chemiker gewonnen wurde, bei der Abfassung des NERNST-SCHÖNFLIES dem Physiker und Mathematiker die Einstellung des Chemikers gewissermaßen als Versuchsobjekt vermittelte.

Die starke Suggestivkraft, die fruchtbare Gedanken und die diesen schnell und reich beschiedenen Erfolge auf Menschen lebhaften und dem Neuen erschlossenen Geistes ausüben, mußten auf RICHARD LORENZ besonders wirken, der nie zu denen gehört hat, die sich im sicheren Besitze des Errungenen befriedigt fühlen und dem Neuen, weil es neue Arbeit und geistige Umstellung erfordert, ablehnend gegenüberstehen.

So vollzieht sich bei ihm der Übergang von der reinen zur physikalischen Chemie und zunächst speziell zur Elektrochemie, allmählich, aber ganz folgerichtig, innerlich erkennbar an seinen Arbeiten und der Art, wie sie ausgeführt werden, und äußerlich sich schließlich dokumentierend in seinem Übertritt ins NERNST'sche Institut.

Mit 30 Jahren ist das Gebiet gefunden, dem seine Lebensarbeit galt, das Studium der geschmolzenen Salze.

Im Jahre 1895 erscheint in dieser Zeitschrift als erste Arbeit auf diesem Gebiete eine Untersuchung, betitelt: „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“.

Diese Arbeit ist aus mehr als einem Grunde interessant. Zunächst ist sie ganz offenbar aus technischen Gesichtspunkten unternommen. LORENZ wollte ein neuartiges metallurgisches Verfahren schaffen. Das nimmt wunder, wenn man bedenkt, daß in späterer Zeit jedenfalls das wissenschaftlich theoretische Problem ihn weitaus am meisten interessiert und der Gedanke an technische Auswertung ganz im Hintergrund stand. Hier wird sogleich ein Patent angemeldet und dieses auch erteilt. Ein Berichterstatter bemerkt, daß der Gelehrte seiner Zeit vorausgeseilt ist — die technischen Schwierigkeiten wären nicht zu überwinden. Ob das richtig ist, erscheint allerdings fraglich; die viel schwierigere Darstellung des Aluminiums auf schmelzfluß-elektrolytischem Wege war ja zu dieser Zeit schon technisch ausgebaut. Jedenfalls kam das vorgeschlagene Verfahren nicht zur technischen Verwendung. Diese Erfahrung mußte LORENZ noch mehrfach im Leben machen. Es war ihm nicht gegeben, die technische Durchführung seiner Ideen mit derselben Energie zu verfolgen, wie die wissenschaftliche Aufklärung des Problems. War die Frage einmal wissenschaftlich erledigt, so verlor sie an Interesse für ihn. Blieb ihm so damals, wie auch später, materieller Erfolg versagt, so hatte das doch wieder den Vorteil, daß ihn technische Arbeit nie ernstlich von der reinen Wissenschaft, als dem ihm eigentlich entsprechenden Gebiete, abgelenkt hat.

Wie dem auch sein möge, wichtiger ist, wie die Bearbeitung des Problems angefaßt ist. Der Gedanke war, aus einem Zink-Bleierz die einzelnen Metalle rein abzuscheiden. Der Weg über die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride, die man aus dem Erz durch Laugungsprozesse leicht gewinnen kann, erschien ihm gangbar. Er geht aber nicht vom komplizierten, in der Natur vorliegenden System aus, er baut — ein Musterbeispiel für eine technisch-wissenschaftliche Untersuchung — auf sicherem Fundament von unten auf. Erst studiert er die Elektrolyse der einzelnen reinen Stoffe. Er erkennt und überwindet die Schwierigkeit, reines wasserfreies Zinkchlorid, das er als den hygroskopischsten Körper, der ihm je vorgekommen ist, anspricht, darzustellen und elektrolytisch zu zersetzen. Das gleiche Verfahren beim Bleichlorid bereitet weniger Schwierigkeiten. Er beobachtet, daß unedlere Metalle die edleren aus ihren Salzen im Schmelzfluß in ähnlicher Weise freimachen, wie das bei wäßrigen Lösungen bekannt war. — Schließlich lehrt er, zu komplizierteren Systemen übergehend, wie man in der Tat aus komplexen Erzen die reinen Metalle gewinnen kann. Dabei sind erhebliche experimentelle Schwie-

rigkeiten zu überwinden. Man erinnere sich, daß die Technik des Arbeitens bei hohen Temperaturen noch sehr wenig entwickelt war. Die Messung der Temperaturen macht Schwierigkeiten, die Konstanthaltung ist überhaupt noch nicht möglich. (Die Arbeit ist noch in gasgeheizten Rohren aus schwer schmelzbarem Glas ausgeführt.) LORENZ bevorzugt — auch darin ist er sich treu geblieben — einfache Versuchsanordnungen, die ihm erlauben, den Vorgang mit dem Auge zu verfolgen; man erkennt schon hier die Freude an der Erscheinung selbst, seine Hingabe im Betrachten auch des kleinsten Nebenumstandes und man staunt, wie sich der reine Chemiker schon auf physiko-chemischem Gebiete auskennt. So sammelt LORENZ in dieser ersten Arbeit reichlich Erfahrung in der Behandlung der geschmolzenen Salze, was ihm später sehr zugute kommen sollte. Am bemerkenswertesten aber ist, daß sich hier schon Andeutungen finden über Gleichgewichte, die sich zwischen geschmolzenen Salzen und geschmolzenen Metallen einstellen. Zwar ist das Problem noch nicht in seiner ganzen Bedeutung erkannt, aber an diese Früharbeit schließen doch gradlinig die Forschungen an, die den reifen Gelehrten in seiner letzten Schaffensperiode wieder lebhaft beschäftigt haben und von denen noch zu sprechen sein wird.

Seines Bleibens im physikalisch-chemischen Institut in Göttingen war nicht lange. Man war auf den jungen Forscher aufmerksam geworden, und schon im Jahre 1896 berief das berühmte Eidgenössische Polytechnikum in Zürich, das einen Professor für das Fach der Elektrochemie suchte, LORENZ in die Schweiz, wo er ein Institut für physikalische Chemie gründen sollte.

Die Anregung, die dieser Erfolg gab, die Möglichkeit, im eigenen Institut mit ständig wachsender Zahl von Schülern, die sich um den jungen Meister bald scharfen, zu arbeiten und die guten Arbeitsbedingungen, die LORENZ sich dort schaffen konnte und auf die er mit Recht stolz war, wirkten sich bald in einer Fülle von Veröffentlichungen aus, die das ganze Gebiet der Elektrochemie umfaßten. Wir wollen hier nur auf ein paar Untersuchungen eingehen, die uns wichtig und charakteristisch erscheinen. Da sind — um zunächst bei den geschmolzenen Salzen zu bleiben — in erster Linie die durchaus als klassisch zu bezeichnenden Arbeiten zur Verifikation des FARADAY'schen Gesetzes zu nennen. Ob das Gesetz für geschmolzene Salze in gleicher Strenge wie für wässrige Lösungen galt, war noch nicht bekannt, obgleich FARADAY selbst schon mit geschmolzenen Salzen gearbeitet hatte. Man hätte aus den vorliegenden Beobach-

tungen fast auf das Gegenteil schließen können, denn je nach den Bedingungen, unter denen man geschmolzene Salze elektrolysierte, war die Stromausbeute sehr verschieden ausgefallen, ja bisweilen waren ausgeschiedene Zersetzungprodukte überhaupt nicht zu beobachten gewesen. Die endgültige Klärung der Frage war also vom theoretischen wie praktischen Standpunkt gleich wichtig. Sie erheischte sorgfältigste experimentelle Arbeit, sie erforderte auch eine Weiterentwicklung der Methodik. Mit Hilfe geschickter Mitarbeiter gelang LORENZ die Lösung des Problems in dem Sinne, daß das FARADAY'sche Gesetz an geschmolzenen Salzen in aller Strenge gilt, wenn man störende Nebenreaktionen auszuschließen vermag. Besonders am Beispiel des Bleichlorids sind diese wichtigen Ergebnisse gewonnen worden.

Mit dieser Erkenntnis wurde nun naturgemäß die Ursache der oft beobachteten scheinbaren Abweichungen aufgedeckt. Daß ein Wassergehalt der Schmelze Störungen hervorruft, hatte LORENZ schon bei seiner ersten Arbeit erkannt. Er hatte auch auf die eigentlich erstaunlichen Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der Entfernung des Wassers aus ziemlich hoch schmelzenden Salzschmelzflüssen entgegenstellen. Aber gerade beim Bleichlorid war eine andere Störungsquelle sehr schön zu beobachten, dank einer geistvollen experimentellen Anordnung, die eine Betrachtung der Schmelze mit dem Auge inmitten eines elektrischen Ofens, der kreuzförmig ausgebildet war, ermöglichte — und das war die Bildung der sogenannten Metallnebel oder, wie LORENZ später sagte, der Pyrosole, einer irgendwie konstituierten Lösung von Metall in der Salzschmelze. Wenn man ein Stückchen Blei vom Schmelzfluß 327° unter Bleichlorid vom Schmelzpunkt etwa 500° schmilzt, so beobachtet man, namentlich bei etwas stärkerem Erhitzen, daß vom Blei dunkle Nebel ausgestoßen werden, die die ursprünglich hellgelbe und völlig klare Schmelze dunkel und undurchsichtig machen. Bei der Elektrolyse geschmolzenen Bleichlorids kann man diese Erscheinung ebenfalls beobachten; hier zeigt die sorgfältige Verfolgung des Vorganges auch noch, daß um die Anode herum, wo sich das Chlor entwickelt, die Schmelze wieder klar wird. Das Phänomen der Nebelbildung erklärt nun auch, warum unter Umständen weniger Blei sich im regulinischen Zustand findet, als dem FARADAY'schen Gesetz entspricht. Primär wird zwar die richtige Menge abgeschieden, ein Teil „zerstäubt“ aber und gelangt durch Konvektionsströme zur Anode, wo er wieder zu Chlorblei zurückverwandelt wird. Die Erscheinung kann bei höherer Temperatur so

weit gehen, daß man nach dem Versuch überhaupt keinen Bleiregulus findet. Wenn es nun gelingt, die Nebelbildung zu vermeiden, so muß sich dann Blei in von der Theorie geforderter Menge abscheiden. Es glückte, die Nebelbildung zu unterdrücken — durch Zugabe von Alkalichloriden — und in der Tat stieg die Stromausbeute sofort an. Bei sehr sorgfältiger Arbeit, möglichst tiefer Temperatur, geschickter Einkapselung der Elektroden, so daß sich nur in beschränkten Mengen Nebel bilden und diese jedenfalls nicht zur Anode gelangen konnten, wurde so, Schritt für Schritt besser werdend, schließlich eine Ausbeute gefunden, die genau dem FARADAY'schen Gesetz entsprach.

Die Erscheinung der Nebelbildung, die z. B. auch bei dem leicht flüchtigen Cadmium besonders stark beobachtet werden konnte, interessierte LORENZ außerordentlich. Er machte mit HEVESY am Bleinebel Untersuchungen über die Bestimmung der Nebelmenge durch eine Art Titration mit Bleisuperoxyd. Eine größere Anzahl von Arbeiten verfolgten den Zweck, die Natur dieser Nebel aufzuklären.

Wird ein derartiges „Pyrosol“ abgekühlt und erstarren gelassen, so erhält man ein disperses System; im Falle des Cadmiumnebels z. B. ein grobdisperses mit Metallteilchen, die im gewöhnlichen Mikroskop sichtbar sind, im Falle des Bleinebels ein kolloides System. An diesen erstarrten Pyrosolen hat LORENZ gemeinsam mit EITEL ultramikroskopische Untersuchungen vorgenommen, die mit Sicherheit die kolloiddisperse Natur dieser Systeme ergaben. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, daß die Herstellung optisch leerer Bleichloridkristalle gelang. LORENZ erkannte bald die allgemeine Bedeutung des Pyrosolproblems, insbesondere im Zusammenhang mit der Theorie des latenten photographischen Bildes: Er stellte, ebenfalls gemeinsam mit EITEL, Silberpyrosole in Halogensilber durch Behandlung von geschmolzenem Chlorsilber bzw. Bromsilber mit geschmolzenem Silber bei etwa 1000° her. Die ultramikroskopischen Bilder dieser Pyrosole nach dem Erstarren zeigen die Anwesenheit von Kolloidteilchen. Belichtetes Halogensilber, das mit HIEGE ultramikroskopisch untersucht wurde, erwies sich als identisch mit dem thermisch hergestellten Pyrosol, ein Befund, der eine starke Stütze für die von ABEGG und LORENZ verfochtene Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes ist.

Die Untersuchungen der geschmolzenen Pyrosole führten nicht zu so eindeutigen Ergebnissen, wie die eben geschilderten der erstarrten Systeme. Durch das Wort „Pyrosol“ deutete LORENZ allerdings an, daß er auch die geschmolzenen Systeme als kolloide ansah. Aber

weder die Tatsache, daß die erstarrten Pyrosole disperse Systeme sind, noch der Befund, daß man die Nebelung durch größere Zusätze von Salzen verhindern kann (LORENZ und APPELBERG), noch die Beobachtung, daß hierbei die Grenzflächenspannung Metall-Salz erhöht wird (LORENZ, LIEBMANN und ADLER) sind beweisend für die kolloide Natur der geschmolzenen Pyrosole. Und so hat LORENZ, wenngleich er an der Bezeichnung Pyrosole festhielt, das Problem nicht als endgültig geklärt angesehen. Nachdem in neuerer Zeit EITEL und LANGE mit Hilfe ihres Erhitzungsumtramikroskops die Abwesenheit von Submikronen in den geschmolzenen Systemen festgestellt und somit gezeigt hatten, daß das Metall in den Pyrosolen entweder als Atom oder zum mindesten als amikronische Kolloidteilchen gelöst sein muß, wofür auch die Untersuchung der Intensität der Tyndallstrahlung spricht, haben auf Anregung von LORENZ, E. HEYmann und E. FRIED-LÄNDER das Studium der Pyrosole wieder aufgenommen und nach dem Tode von LORENZ beendet. Sie wiesen durch Untersuchungen des Verteilungsgleichgewichts des Cadmiums zwischen geschmolzenem Wismut und geschmolzenem Cadmiumchlorid nach, daß jedenfalls beim Cadmiumpyrosol das Metall in einatomiger Lösung vorliegt.

Welche Rolle die Metallnebelforschung für die weitere Entwicklung von LORENZ' wissenschaftlichem Leben gespielt hat, soll bald gezeigt werden, vorher aber noch auf einige weitere typische Arbeiten hingewiesen werden.

In dieser ersten Periode der Beschäftigung mit den geschmolzenen Salzen sind die Arbeiten teils technisch-präparativer Art, teils, wo sie aus theoretischen Gesichtspunkten unternommen sind, elektrochemisch orientiert. Die Gesetzmäßigkeiten, die man bei wäßrigen Lösungen gefunden hatte, werden auf geschmolzene Salze übertragen und hier bei sehr viel schwierigerer Experimentaltechnik verifiziert. Thermodynamische Behandlung tritt in den Vordergrund. Es werden pyrochemische Ketten gemessen und mit CZEPINSKI wird gefunden, daß die pyrochemische Daniellkette $M_1/M_1Cl - M_2Cl/M_2$ die Differenz der beiden Ketten $M_1/M_1Cl/Cl$ und $M_2/M_2Cl/Cl$ ist. Die HELMHOLTZ'sche Gleichung wird auf diese Ketten angewendet und weitgehende Analogie zu den wäßrigen Ketten wird konstatiert. Daß man bei kondensierten Ketten ohne weiteres die HELMHOLTZ'sche Gleichung, die für konstantes Volumen abgeleitet ist, benutzen kann, leuchtet ein; LORENZ zeigt aber mit KATAJAMA, daß bei solchen Ketten, bei denen Gase vorkommen, die Gleichung in dieser Form nicht angewandt werden darf. Er erkennt, daß man eine für konstanten Druck geltende

Gleichung gebrauchen muß, das heißt, er geht von der freien Energie zum thermodynamischen Potential über, verwendet also die GIBBS'sche Gleichung.

Schon bei der Betrachtung der pyrochemischen Ketten wird der Versuch gemacht, aus der oben genannten Differenzbeziehung und Anwendung der NERNST'schen Formel auf den Dissoziationsgrad geschmolzener Salze zu schließen, zumal da Überführungsversuche — ein bei geschmolzenen Salzen sehr schwieriges Experimentieren — Andeutungen dafür ergeben hatten, daß Assoziation bzw. Komplexbildung bei geschmolzenen Salzen vorhanden ist. Der ersten mehr qualitativen Arbeit mit FAUSTI folgt eine eingehende Untersuchung mit RUCKSTUHL am System $PbCl_2$ — KCl , aus der hervorgeht, daß der Pb-Verlust an der Kathode größer ist als die abgeschiedene Menge, daß also das Pb als negatives Ion aus dem Kathodenraum herauswandert. Die Bleiabscheidung an der Kathode muß also eine sekundäre Reaktion des primär ausgeschiedenen Kaliums sein. LORENZ vertritt damals noch streng die Auffassung, daß die geschmolzenen Salze nicht quantitativ dissoziiert sind; er polemisiert sogar in diesem Sinne gegen ARNDT, dessen Beweisführung allerdings nicht schlüssig war, und erst viel später im Schlußkapitel seines Buches über „Raumfüllung und Ionenbeweglichkeit“ erscheint ihm der Gedanke an vollständige Dissoziation nicht mehr absurd, obwohl er auch noch bis zuletzt den Beweis nicht für geführt ansieht. — Messungen der Oberflächenspannung, die mit KAUFER ausgeführt werden, scheinen nach EÖTVÖS die Assoziation geschmolzener Salze zu erweisen. Aber aus mancherlei Gründen ist man heute nicht mehr ganz sicher, ob aus einer zu kleinen EÖTVÖS'schen Konstante unter allen Umständen auf eine Assoziation geschlossen werden muß.

Charakteristisch für LORENZ ist es aber wieder, daß ihn die Frage der Komplexbildung bei geschmolzenen Salzen zu Arbeiten aus dem Gebiet der Phasenlehre anregt. Das in Gemeinschaft mit RUCKSTUHL bearbeitete Schmelzdiagramm der Systeme $PbCl_2$ — KCl zeigt, daß zwar die Verbindung $PbCl_2 \cdot 2KCl$, nicht aber die aus den Ergebnissen der Überführungsversuche vermutete Verbindung $PbCl_2 \cdot KCl$ sich aus dem Schmelzfluß kristallin abscheidet.

Von den zahlreichen Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrochemie wäßriger Lösungen soll nur noch eine Untersuchung erwähnt werden, die sich gleichfalls auf galvanische Kombinationen bezieht und der die bekannte Knallgasreaktion, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, zugrunde liegt. Sie ist auch vom methodischen

Standpunkt bemerkenswert. Beim Knallgaselement stimmte Theorie und Beobachtung nicht überein, wenn man das von Sauerstoff umgebene Platin als Sauerstoffelektrode ansah. Mittels der Methode der Polarisationsentladung konnte aber LORENZ zeigen, daß sich unter den Bedingungen des Versuches eine Sauerstoffverbindung des Platins bildet, daß also die der Rechnung früher zugrunde gelegte Annahme nicht richtig ist. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man eine polarisierte Elektrode sich über einen großen Widerstand entladen läßt. Polarisationsprodukte dokumentieren sich dann auf der Entladungskurve durch Verzögerungen oder Haltepunkte.

Die Metallnebelforschung hat aber für LORENZ noch nach einer ganz anderen Seite hin erhebliche Bedeutung gehabt. Sie brachte den Thermodynamiker, der er eigentlich war und auch immer geblieben ist, in Berührung mit der Atomistik. Die Erscheinungen der kolloiden Lösungen, namentlich die BROWN'sche Bewegung der Teilchen, die sich nur atomistisch deuten ließen, hatten ja auch einen so entschiedenen Gegner atomistischer Anschauungen wie WILHELM OSTMWALD zur Atomistik bekehrt. Da LORENZ in den Metallnebeln kolloide Systeme sah, veranlaßte ihn das, sich der atomistischen Forschung zuzuwenden. Es kam hinzu, daß LORENZ zu dieser Zeit — er befand sich noch in Zürich — mit ALBERT EINSTEIN bekannt wurde. In Gesprächen mit ihm konzipierte er den Gedanken, die absolute Größe der Ionen durch Anwendung des STOKES'schen Gesetzes auf Ionenlösungen zu berechnen. Das war ein kühner Schritt, denn bekanntlich ist das STOKES'sche Gesetz für Kugeln abgeleitet, die jedenfalls sehr groß gegenüber den Molekülen des Mediums sind, in dem sie sich bewegen. Er führte LORENZ zu einer großen Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten, die ihn scheinbar ganz von den geschmolzenen Salzen abkommen ließen.

Der ganze Fragenkomplex ist sehr anschaulich in dem bereits erwähnten Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ (1922) zusammengefaßt. Man möchte behaupten, daß die Schrift im allgemeinen nicht genügend gewürdigt worden ist. Sie ist auch heute noch, obgleich die Forschung in wesentlichen Punkten seither zu gesicherten anderen Ergebnissen gekommen ist, sehr lesenswert, anregend, und gibt in der eindringlichen Art der Darstellung ein treffendes Bild der wissenschaftlichen Persönlichkeit des Verfassers.

Indem, wie gesagt, das STOKES'sche Gesetz auf Ionen angewandt wird, wird versucht, ob die Größe, die sich hieraus für das Ionenvolumen ergibt, er nennt sie Φ , der wahre von den Ionen eingenommene

Raum ist. Dazu wird die „Raumerfüllungszahl“ gebildet. $\frac{\Phi}{V} = \Psi$.

Das Volumen Φ wird kleiner gefunden als V , das Volumen, das sich aus Molvolumen und AVOGADRO'scher Zahl ergibt, und zwar schwankt Ψ zwischen 0,25 und 0,75. In denselben Grenzen aber schwankt das Eigenvolumen der Atome, das man bei Anwendung verschiedener theoretischer Annahmen findet. 0,25 ergibt sich aus der VAN DER WAALS'schen Theorie, 0,52 entspricht der kubischen, 0,74 der tetraedrischen Packung.

Eine wirkliche Übereinstimmung zwischen nach STOKES gefundenem Raum und von den Atomen bzw. Ionen wirklich eingenommenem Raum ist aber nur zu erwarten bei einem von LORENZ als idealen physikochemischen Körper bezeichneten Stoff, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die bekannten Beziehungen zwischen übereinstimmenden Zuständen, also z. B. $\frac{T_s}{T_K} = 0,64$, $\frac{T_e}{T_K} = 0,44$, bei ihm streng gültig sind.

Da die Ionenbeweglichkeiten aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet werden müssen, so mußten viele Leitfähigkeitsmessungen mit größtmöglicher Präzision ausgeführt werden, bei welcher Gelegenheit die Methodik durch Benutzung der Verstärkerröhre (mit KLAUER) wesentlich verbessert wurde. Auf Grund der Theorie der Leitfähigkeit von P. HERTZ, die von LORENZ experimentell geprüft und verifiziert wurde, kann auch eine graphische Methode zur Extrapolation auf $\lambda \infty$ angegeben werden, die nicht, wie die früheren, auf empirischer Grundlage beruht.

Gerade diese Arbeiten waren es, die es LORENZ, der inzwischen nach Frankfurt übergesiedelt war, ermöglichten, in der Zeit unmittelbar nach Kriegsende eine große Anzahl von Schülern, die aus dem Felde zurückgekehrt, schnelle und doch gründliche Ausbildung heischten, mit Arbeiten zu beschäftigen, die bei Sorgfalt und Fleiß die zu dieser Zeit notwendige Sicherheit der Ausführbarkeit gewährleisteten.

Es ergab sich bei diesen Untersuchungen, daß bei größeren organischen Ionen eine Übereinstimmung der Raumerfüllungszahlen mit den von den verschiedenen Theorien geforderten, die allerdings ziemlich weit auseinanderliegen, vorhanden ist. Für viele Stoffe ist $\Psi = 0,47$ sehr nahe der für die kubische Packung zu berechnenden Raumerfüllungszahl von 0,52.

Allerdings bei einfachen und kleinen anorganischen Ionen stimmt die Beziehung nicht mehr. Hier darf man die Wanderung nicht mehr

rein hydrodynamisch betrachten, sondern muß eine elektrodynamische Ionenbeweglichkeit annehmen. Bei Berechnungen unter Berücksichtigung der elektrischen Ladungen (nach BORN) fällt z. B. auch die Anomalie in der Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ weg.

Hier wird jetzt die ganze Frage der starken Elektrolyte eingehend besprochen. Der Übergang vom „Dissoziationsgrad“ zur „Ionenbeweglichkeit“ bzw. zum „Ionenleitvermögen“ als realer Größe wurde notwendig, als die elektrischen Eigenschaften in den Vordergrund traten. KOHLRAUSCH arbeitete mit dieser Größe, aber die Betrachtungsweise ging verloren, als der Begriff der Dissoziation durch die Erfolge bei den schwachen Elektrolyten „populär“ wurde.

Bei der Diskussion der Bedingungen, unter denen man hier die STOKES'sche Formel anwenden kann, ergibt sich vor allem die Schwierigkeit, daß die Flüssigkeit als einheitlich homogen angenommen werden muß, was nach der Atomauffassung natürlich nicht der Fall sein kann. Hier kehrt LORENZ schon wieder etwas zur Anschauung des Kontinuums zurück, indem er sagt, „daß das molekulare Feld einer Flüssigkeit gar nicht in dem gewöhnlichen Sinne als ein Diskontinuum angesehen werden kann“.

In noch engerer Beziehung zu den Arbeiten über die Metallnebel stehen Untersuchungen, die er selbst, ebenso wie einen Teil der oben erwähnten Arbeiten, als „Beiträge zur Atomistik“ bezeichnet. An ihnen hat sich besonders W. EITEL beteiligt. SMOLUCHOWSKI hatte die kinetische Gastheorie weiter entwickelt und PERRIN hatte die Gültigkeit der unter Zugrundelegung der idealen Gasgesetze abgeleiteten barometrischen Höhenformel für das Sedimentationsgleichgewicht bewiesen. LORENZ wandte sich der Untersuchung der örtlichen Verteilung von Rauchteilchen im kinetischen Felde zu und kann, indem Rauchteilchen im Ultramikroskop untersucht und ein ultramikroskopischer Film aufgenommen und ausgewertet wurde, zeigen, daß für genügend verdünnte Systeme die SMOLUCHOWSKI'schen Gleichungen angenähert gelten, daß aber bei etwas höheren Konzentrationen beträchtliche Abweichungen eintreten, die wahrscheinlich noch nicht mit den VAN DER WAALS'schen Größen zusammenhängen, sondern auf kapillarelektrische Einflüsse zurückzuführen sein dürften.

Daneben laufen noch Beschäftigungen mit aktuellen Problemen, denen sein lebhafter Geist stets zugewandt war. So wurde z. B. das Gebiet der Isotopenforschung beschritten und eine Zeitlang mit Energie bearbeitet. Die Untersuchungen brachten allerdings nicht

die von ihm geforderte Sicherheit der Ergebnisse und blieben unveröffentlicht. Nur eine Präzisionsbestimmung der Gewichtsverhältnisse von Cl zu Ag wurde mit BERGHEIMER publiziert.

Metallkundliche Arbeiten wurden von FRAENKEL, Forschungen über Adsorption, die mit LANDÉ begonnen waren, von MAGNUS fortgesetzt.

Schließlich aber sind es doch wieder die geschmolzenen Salze, die erneut sein Interesse in Anspruch nehmen. Zunächst leitet sich diese zweite Periode der Beschäftigung mit den geschmolzenen Salzen durch mehr physikalische Messungen, z. B. Dichte-, Leitfähigkeits-, Viskositäts- und Diffusionsbestimmung an Silberhaloiden (mit HÖCHBERG) ein; bald aber wendet er sich wieder ausgesprochen physikalisch-chemischen Fragen zu. Das fundamentale, wissenschaftlich wie technisch und kosmisch gleich bedeutsame Problem der Gleichgewichte zwischen Salzen und Metallen im Schmelzfluß war zwar von LORENZ und REINDERS schon einmal an einem, wie wir heute wissen, nicht besonders geeigneten Beispiel gelegentlich behandelt worden; systematische Durchforschung dieser Frage stand aber noch aus.

Im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen und festen Metallen liegen die Verhältnisse hier verwickelter. Haben wir z. B. eine Bleisalzlösung, in die wir einen Cadmiumstab eintauchen, so wird das Blei quantitativ ausgeschieden und die äquivalente Menge Cadmium geht in Lösung. Haben wir aber geschmolzenes Bleichlorid und geschmolzenes Cadmium, so wird derselbe Prozeß zwar auch einsetzen, das gebildete Blei wird aber nun mit dem Cadmium eine flüssige Legierung bilden und die Salzschorle wird aus Bleichlorid und Cadmiumchlorid bestehen. Es war vorauszusehen, daß die Reaktion bei einer bestimmten Konzentration in Metall- und Salzschorle zum Gleichgewicht kommen würde, was in der Tat auch gefunden wurde. Es gilt also hier nicht mehr das einfache Gesetz, daß die unedlere Komponente die edlere aus ihrer Verbindung verdrängt. Die verschiedene Edelkeit kommt bei diesen Systemen dadurch zum Ausdruck, daß der edlere Stoff im Metall, der unedlere im Salz sich anreichern wird. Durch gewisse Zusätze wurden bemerkenswerte Verschiebungen des Gleichgewichts, also veränderte Edelkeitsverhältnisse, gefunden.

Die Wichtigkeit des Problems liegt auf der Hand. Man bedenke, daß einerseits fast alle metallurgischen Verfahren das geschmolzene Metall unter einer geschmolzenen Schlackendecke gewinnen und daß andererseits unsere Erde letzten Endes ein ganz ähnliches System ist. Wir nehmen einen von Silikatmagma umgebenen aus Metall be-

stehenden Erdkern an, ein System, das jedenfalls zur Zeit der Gleichgewichtseinstellung flüssig war. Im Metallkern werden sich die edleren Metalle anreichern, die unedleren werden sich in der Schlacke, also auch in der von uns bewohnten erstarrten und abgekühlten Kruste finden.

Die ersten experimentellen Arbeiten wurden an niedrig schmelzenden und auch sonst bequem zugänglichen Systemen ausgeführt, wo das Arbeiten in zugeschmolzenen Glasbömbchen möglich war. Später ging man zu experimentell schwierigeren Systemen über, und Gleichgewichtsuntersuchungen an Gemischen von Eisen und Nickel und ihren Silikaten — das Meteorproblem — wurden erst nach seinem Tode durch **ZUR STRASSEN** beendet.

Vom Jahre 1920 ab werden derartige Untersuchungen gemeinsam mit **W. FRAENKEL** und zahlreichen Schülern durchgeführt, und die diesen Untersuchungen zugrundeliegenden Probleme haben ihn die folgenden Jahre aufs intensivste gefesselt und bis in seine letzten Lebenstage beschäftigt.

Es zeigte sich, daß für diese höchst konzentrierten Systeme das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist, ein Befund, der zu erwarten war, da dieses Gesetz nur für ideale Gase und ideale verdünnte Lösungen abgeleitet ist. Die Praxis hatte allerdings gezeigt, daß das Massenwirkungsgesetz auch in zahlreichen konzentrierteren Systemen erfüllt ist (Estergleichgewicht), so daß man sich trotz der ausdrücklichen Hinweise z. B. von **VAN'T HOFF** und **NERNST** daran gewöhnt hatte, dem Gesetz einen erheblich größeren Gültigkeitsbereich zuzuschreiben, als nach den Voraussetzungen seiner Ableitung zu erwarten war.

Es war von vornherein zu vermuten, woher die Abweichungen kommen, nämlich von den Attraktionskräften zwischen den Molekülen und deren Eigenvolumen. Demgemäß haben **LORENZ** und **VAN LAAR** der Ableitung eines Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme die **VAN DER WAALS**'sche Zustandsgleichung zugrunde gelegt. Zwar gibt auch diese Zustandsgleichung keine befriedigende Annäherung an die Wirklichkeit, aber im Grunde genommen kommt es ja nur darauf an, daß prinzipiell ein Weg gefunden wurde, eine derartige Frage zu lösen, und darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß das neue Gesetz die Versuchsergebnisse befriedigend darzustellen gestattet. Bei der Zusammenarbeit mit **VAN LAAR** hat **LORENZ** die Anregung und wohl die allgemeinen Gesichtspunkte gegeben, während der strenge Thermodynamiker **VAN LAAR** die Durchführung beitrug.

Zunächst war es notwendig, in den vorliegenden konzentrierten Systemen nicht mit den üblichen auf die Volumeneinheit bezogenen Konzentrationen, sondern nach dem Vorbilde von PLANCK mit Molenbrüchen zu rechnen. Bei der Ableitung der Gleichungen wird mit den thermodynamischen Funktionen operiert, indem die molaren thermodynamischen Potentiale sämtlicher Komponenten beider Phasen berechnet und, multipliziert mit den aus den chemischen Gleichungen sich ergebenden Zahlenfaktoren, addiert werden. Im chemischen Gleichgewicht ist die Summe gleich Null.

LORENZ und VAN LAAR erhalten auf diese Weise ein Gesetz von der Form $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K \cdot e^u$, in welchem x und y die Molenbrüche darstellen und u ein komplizierter Ausdruck ist, der zwei Konstanten α bzw. α' und r bzw. r' enthält, von denen die erstere mit den Attraktionskräften, die letztere mit den Eigenvolumina der Moleküle zusammenhängen. Die r -Ausdrücke lassen sich in erster Annäherung aus den Atom- bzw. Molekularvolumina ausrechnen; eine Berechnung der α -Konstanten hat sich bisher noch nicht ermöglichen lassen, wenn auch Ansätze dazu vorhanden sind. Vorerst müssen sie vielmehr empirisch ermittelt werden.

Es sei noch erwähnt, daß prinzipiell noch ein zweiter Weg möglich gewesen wäre, derartige Gleichgewichte theoretisch zu untersuchen, indem man das Gleichgewicht in der Gasphase betrachtet — hier muß natürlich das ideale Massenwirkungsgesetz gelten — und dann die Dampfdrucke zu den Konzentrationen in den kondensierten Phasen in Beziehung setzt. Die Möglichkeit hierzu liefern die DUHEM-MARGULES'schen Beziehungen und die VAN DER WAALS-VAN LAAR'sche Theorie der isothermen Dampfspannungen. LORENZ und VAN LAAR konnten zeigen, daß man auch auf diesem Wege zu demselben Ausdruck gelangt.

Weiter wurde untersucht, welchen Einfluß Zusätze auf die Gleichgewichtslage ausüben. Beim Gleichgewicht $Pb + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + PbCl_2$ z. B. wurde Antimon zur Metallphase, Natriumchlorid zur Salzphase zugesetzt. Es zeigte sich, daß diese Zusätze zweierlei Wirkung haben. Einmal bewirken sie eine mehr oder weniger große Annäherung an das ideale Massenwirkungsgesetz und zwar auch dann schon, wenn die Konzentrationen der reagierenden Stoffe immer noch sehr beträchtlich sind, wenn man also durchaus noch keine verdünnten Lösungen vor sich hat. Zweitens bewirken diese Zusätze oft Verschiebungen der

Gleichgewichts isothermen, sie beeinflussen also das Edelkeitsverhältnis der reagierenden Metalle. Dieser Befund ist dann nicht erstaunlich, wenn der Zusatz nicht indifferent ist, etwa mit dem ursprünglichen Metall eine chemische Verbindung gibt, was ja auch im Schmelzfluß der Fall sein kann. Aber auch sonst dürfte es eine völlige Indifferenz des Zusatzes kaum geben, da ja intermolekulare Kräfte von unterschiedlicher Größe zwischen den Molekülen des Zusatzes und denen der reagierenden Komponenten bestehen. Die Beeinflussung eines chemischen Gleichgewichts durch solche Kräfte wird nicht erstaunen, wenn man bedenkt, daß chemische Gleichgewichte sogar durch Adsorptionsvorgänge an großeroberflächigen Gebilden verschoben werden können.

Mit wenig Worten ist der schlichte Lebensgang eines echten Gelehrtenlebens beschrieben. Wir haben schon erwähnt, daß ihn sein Weg von Göttingen nach Zürich geführt hat. Dort hatte er sich mit LILI HEUSLER verheiratet. Als der Tod der Gattin die Gemeinschaft löste, befahl den lebensfrohen Mann eine tiefe Niedergeschlagenheit, die ihm schließlich auch einen Wechsel des Orts wünschenswert erscheinen ließ. So folgt er einem Rufe nach Frankfurt a. M., wo ihm die lockende Aussicht winkte, an der zu gründenden Universität der physikalischen Chemie eine neue Stätte zu errichten. Doch erwarteten ihn zuerst stillere Zeiten im kleinen Institut mit geringer Mitarbeiterzahl. Es gelang ihm, sich ein neues inniges Familienleben an der Seite von Frau ELLA ROETHIG geb. HARTMANN-KEMPF aufzubauen. So hat er seinen Entschluß, nach Frankfurt zu gehen, nicht zu bedauern gehabt; denn hier war ihm auch eine fruchtbare Schaffensperiode voll schöner Erfolge beschieden. Nach den schweren Kriegsjahren, die er fiebernd und erschüttert erlebte — er hielt auch den in der geistigen Öde des Schützengrabens lebenden Studenten in Flandern und Rumänien Vorträge über die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie — und nach den nicht minder schweren arbeitsüberhäuften Nachkriegsjahren fand er im sich ständig vergrößernden Institut angeregte, auf seine Intentionen gern eingehende Mitarbeiter, mit denen er die Fülle seiner wissenschaftlichen Gedanken bearbeiten konnte.

Er wurde zum korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Universität Göttingen, der er die größte Anhänglichkeit bewahrte, ernannt. Die technische Hochschule Zürich, an der er seinen Ruf begründet hatte, ernannte ihn zu seinem 60. Geburtstag zum Doktor der technischen Wissenschaften ehrenhalber und

am 65. Geburtstag wurde er zum Ehrenmitglied der Georg und Franziska Speyer-Stiftung, deren Kuratorium er mehrere Jahre angehört hatte, ernannt. Mitarbeiter und Schüler überreichten ihm an diesem Tage einen Festband der Zeitschrift für anorganische Chemie in einer Feier, die in ihrem intimen Rahmen und ihrer aufrichtigen Herzlichkeit ganz seiner Art entsprach.

Schließlich haben wir noch seiner publizistischen Tätigkeit zu gedenken. Etwa 250 Veröffentlichungen¹⁾ von ihm liegen, wie schon erwähnt, vor; eine sehr große Zahl, wenn man bedenkt, daß es sich in weitaus den meisten Fällen um experimentelle Arbeiten handelt. Zeugt das von der Vielseitigkeit und Fruchtbarkeit seiner wissenschaftlichen Gedanken, so auch von einem recht regen Mitteilungsbedürfnis, das sich und anderen Rechenschaft von dem Geleisteten geben will. So entstanden auch seine klar und eindringlich geschriebenen Bücher, in denen der historischen Entwicklung des Gegenstandes mit besonderer Liebe nachgegangen wird. Da in diesen Büchern naturgemäß größere Abschnitte seines Schaffens zusammengefaßt sind, geben sie einen guten Überblick über sein Lebenswerk. Die „Elektrochemie der geschmolzenen Salze“ ist in drei und das Gebiet der „geschmolzenen Salze“ allgemein, ganz knapp dargestellt, mit KAUFER in einem Band behandelt. „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“ ist 1922 erschienen. Dieses und die „Pyrosole“ (mit EITEL) (1926) berichten über seine auf atomistischer — und „das chemische Massenwirkungsgesetz“ (1927) über seine letzten auf thermodynamischer Grundlage aufgebauten Arbeiten. „Die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie“ ist die Wiedergabe seiner Kriegsvorträge. Ein „Praktikum der Elektrochemie“ ist seit langem vergriffen.

LORENZ war ein vorzüglicher Redner und wußte, namentlich in Vorträgen, wie er solche in Frankfurt oft zu halten hatte, die Hörer durch die Lebendigkeit der Darstellung zu fesseln und mitzureißen. Wenn er mit besonderer Liebe das Lebensbild eines Gelehrten zeichnete, wie in seinen Vorträgen über SMOLUCHOWSKI und besonders über ARRHENIUS, so erhoben sich seine Darstellungen zu seltener Höhe.

Der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie widmete er fast 35jährige mühevolle und erfolgreiche Tätigkeit als Redakteur.

Wie aber das Lebensbild eines Menschen nicht erschöpfend gezeichnet sein kann, wenn nur sein berufliches Schaffen und Wirken

¹⁾ Ein Verzeichnis der Publikationen findet sich in dem Nachruf von A. MAGNUS, Ztschr. f. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. 35 (1929), 815.

betrachtet wird, so gewiß nicht das eines Mannes wie RICHARD LORENZ, bei dem alles Leben, Bewegung, Temperament war. Das war es auch, was jedem zuerst an ihm auffallen mußte. Er war ein „begeisterter“ Mensch. Begeistert von seiner Wissenschaft, begeistert von allem Großen und Schönen, was er erlebte und — man darf es auch sagen — er war ein glücklicher Mensch. Er kannte wohl seinen Wert und gehörte nicht zu denen, die sich eigene Erfolge durch ewige Kritik verkleinern, aber er war ebenso bereit, Erfolge anderer freudig und so völlig selbstlos, wie man es wohl selten erlebt, anzuerkennen. Da er gerecht und gütig und von besonderer Liebenswürdigkeit war, so gab es kaum wissenschaftliche und noch weniger menschliche Kontroversen, die sich nicht in kürzester Zeit ausgeglichen hätten.

So war der Ton und das Zusammenwirken in seinem Institut, auf gegenseitiges Vertrauen aufgebaut, so harmonisch, wie man es selten finden wird. Wenn man auch nichts von Vorgesetzten- und Untergebenenverhältnis bemerkte, die Autorität des Chefs war eine unantastbare Selbstverständlichkeit.

Die Verehrung, die ihm seine Schüler entgegenbrachten, fand treffenden Ausdruck in den Worten, mit denen sie ihm die Festschrift widmeten:

„Wir verdanken Ihnen das Höchste, was ein akademischer Lehrer seinen Jüngern vermitteln kann: Ehrfurcht vor der Wissenschaft, Liebe und Hingabe in Ihrem Dienste und Begeisterung für Ihre Erfolge. Durch die Kraft Ihrer Persönlichkeit haben Sie das Feuer, das in Ihnen brennt, auch in uns entzündet.“

So wird RICHARD LORENZ in der Erinnerung seiner Schüler und Mitarbeiter, überhaupt aller, die ihn näher kannten, fortleben.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1931.

Ein kristallisiertes Ferrioxyd-4-Hydrat

Von P. A. THIESSEN und R. KÖPPEN

Mit einer Figur im Text

Es ließen sich vor einiger Zeit die Bedingungen realisieren, unter denen sehr reine Ferrioxydhydrate definierter Zusammensetzung reproduzierbar dargestellt werden konnten.¹⁾ Voraussetzung für die Darstellung solcher Präparate war einmal die Vermeidung der Bildung basischer Eisensalze und weiterhin die Entstehung eines Bodenkörpers in genügender Korngröße, um Capillarkondensation zu vermeiden. Diesen Bedingungen ließ sich am besten genügen durch die vorsichtige Hydrolyse einer absolut alkoholischen Lösung von sehr reinem kristallisiertem Ferriäthylat.²⁾

Die allgemeinen Bedingungen zur Erzeugung eines grobkörnigen Bodenkörpers lassen sich angeben unter Benutzung der Kristallisationsregeln von TAMMANN.³⁾ Diese Regeln wurden zunächst zwar nur abgeleitet für monomere Systeme. Es ließ sich indes zeigen, daß sie sinngemäß auch für die Abscheidung eines kristallisierenden Körpers aus verdünnten übersättigten Lösungen anzuwenden seien. Bei der Kristallisation aus solchen binären Systemen hat neben der Temperatur die Konzentration einen erheblichen Einfluß.⁴⁾ Hier liegt ein Unterschied vor gegenüber den Verhältnissen in monomeren Schmelzen, wo der Begriff der Konzentration keinen Platz findet. Die Anwendung der Kristallisationsregeln TAMMANN's in der genannten Erweiterung auf die Kristallisation aus übersättigten Lösungen ist neben dem Keimverfahren⁵⁾ das wichtigste Hilfsmittel für die willkürliche Regulierung der Korngröße von Niederschlägen aus Lösungen.

¹⁾ P. A. THIESSEN u. R. KÖPPEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 119.

²⁾ P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 65—74.

³⁾ G. TAMMANN, „Kristallisieren und Schmelzen“. Leipzig 1903, S. 148f.

⁴⁾ P. A. THIESSEN u. E. TRIEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 267.

⁵⁾ Vgl. z. B. R. ZSIGMONDY, Z. phys. Chem. **56** (1906), 65.

Danach lassen sich die Bedingungen angeben, unter denen besonders grob zerteilte Bodenkörper ausfallen. Die bekannte Voraussetzung dafür ist, daß die Kernzahl klein und die Wachstumsgeschwindigkeit relativ groß ist. Dies ist hier vor allem der Fall, wenn die Übersättigung gering ist, d. h. bei geringer Konzentration und möglichst hoher Temperatur.

Unter Einhaltung geringer Übersättigung bei der Bildung des Bodenkörpers gelang es u. a. Ferrioxydhydrate herzustellen in genügend grober Zerteilung, um das Auftreten von Capillarkondensation zu vermeiden. Die dabei entstehenden Körper ließen sich durch Aufnahme von *p-x*-Diagrammen einwandfrei definieren und isolieren. Es bestand nun der Wunsch, das eine oder das andere dieser Ferrioxydhydrate in Form so grober Teilchen zu bekommen, daß man diese womöglich als kristallisierte Individuen fassen konnte. Dazu brauchte das vorher geübte Verfahren nur wenig abgeändert zu werden. Die Hydrolyse der sehr verdünnten, absolut alkoholischen Lösung von Ferriäthylat war bisher bei Zimmertemperatur durchgeführt worden. Nun läßt sich die Kernzahl weiter verringern und die Wachstumsgeschwindigkeit steigern, wenn man bei einer gegebenen Konzentration der Lösung die Temperatur erhöht, bei der die Bildung der Bodenkörper erfolgt.

Da man bei der Hydrolyse eines sehr reinen Ferriäthylates bei etwa 20° unter günstigen Bedingungen sehr hohe Hydrate, z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reproduzierbar erhalten kann¹⁾, und da bei 270° in einer Wasserdampfatmosphäre das Ferrimetahydroxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ noch beständig ist, durfte man erwarten, bei Durchführung der Hydrolyse des Ferriäthylates bei der Siedetemperatur des Alkohols noch Hydrate zu fassen, deren Wassergehalt zwischen dem der beiden obengenannten liegt.

Darstellung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Das Verfahren der Darstellung deckt sich in mancher Beziehung mit dem bei der Gewinnung der früher beschriebenen Oxydhydrate angegebenen. Als Ausgangsmaterial wurde sehr reines kristallisiertes Ferriäthylat in absolut alkoholischer Lösung angewandt und hydrolysiert.

Die benutzte Anordnung war sehr einfach. Eine Lösung von 15 Millimol Ferriäthylat in 500 cm³ absolutem Alkohol²⁾ wurde in

¹⁾ Dargestellt von R. KÖPPEN (noch nicht veröffentlichte Versuche).

²⁾ Über CaO und Ca getrocknet.

einem Rundkolben auf dem Wasserbade unter einem etwa 35 cm langen offenen Rückflußkühler erhitzt. Der im Rückflußkühler kondensierte Alkohol nimmt von der oberen Kühleröffnung aus der Atmosphäre dabei etwas Wasserdampf mit in die Lösung. Dieser bewirkt allmählich eine Hydrolyse, die nach einigen Stunden Kochdauer durch Trübung des Kolbeninhaltes deutlich wird.

Nach etwa 40 Stunden Kochdauer war ein sandiger Niederschlag entstanden. Dieser erwies sich unter dem Mikroskop als gut kristallisiertes Pulver, dessen Körner etwa einen Durchmesser von einigen Hundertstel Millimetern hatten (vgl. Fig. 1). Zur Bestimmung

Fig. 1



der Zusammensetzung dieses Körpers wurde ein *p-x*-Diagramm mit nachfolgender Analyse aufgenommen. Das *p-x*-Diagramm zeigt eine scharfe Stufe, die nach anfangs steilem Druckabfall sehr präzise bei der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ einsetzte. Die Kristalle haben äußerlich Würfelform; indes zeigen sie zwischen

gekreuzten Nikols eine eben erkennbare sehr schwache Doppelbrechung.¹⁾ Diese Doppelbrechung geht vermutlich zurück auf Spannungen in den Kristallen, so daß sie nicht unvereinbar ist mit der Annahme eines kubischen Raumgitters. Die Interferenzen einer Röntgenaufnahme (mit Fe_K -Strahlung) stehen ebenfalls nicht im Widerspruch mit einem kubischen Gitter. Eine endgültige Indizierung des Diagrammes wurde indes noch nicht durchgeführt, da die Aufnahme eine gewisse diffuse Schwärzung zeigte, in der möglicherweise Interferenzen geringer Intensität untergegangen sein könnten.

Das Auftreten dieser diffusen Schwärzung kann hier nicht zurückgeführt werden auf das Vorliegen zu kleiner Kristallindividuen. Dagegen spricht auch die geringe Breite der beobachtbaren Linien. Die Ursache für diese Erscheinung ist vermutlich darin zu suchen, daß bei diesem hohen Hydrat in einem an sich definierten Raumgitter ein Teil des Hydratwassers keinen definierten Platz einnimmt. Es läge also der Fall vor, daß in einem definierten Gitter an regellos verteilten Stellen die normalen Gitterpunkte entfernt sind und ersetzt sind durch Körper anderen Reflexionsvermögens, die unter sich kein kohärentes Gitter

¹⁾ Herrn cand. phil. Ernst vom Mineralogischen Institut der Universität Göttingen danken wir für freundliche Unterstützung bei der Beurteilung der Kristalle im polarisierten Lichte.

bilden. Für solche Fälle müssen die Intensitäten der Linien abnehmen bei gleichzeitiger Zunahme der Schwärzung zwischen den Reflexionen.¹⁾

Die Dichte der Kristalle, bestimmt nach der Schwebemethode in Methylenjodid, beträgt 3,0 bis 3,1. Wie zu erwarten war, ist sie beträchtlich geringer als die des Ferrimetahydroxyds ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), dessen Dichte zwischen 3,8 und 4,3 angegeben wird.

Das kristallisierte $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist, in einer Wasserdampfatmosphäre aufbewahrt, sehr haltbar. Ebenso ist es ziemlich beständig bei Aufbewahrung unter 96%igem Alkohol. Dagegen zerfällt es bei längerer Aufbewahrung unter Wasser unter Bildung eines flockigen Niederschlages. Dieses eigenartige Verhalten gegen Wasser zeigen auch andere Ferrioxydhydrate.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wird man die Unterschiede zwischen kristallchemischer und molekularchemischer Bindungsweise heranziehen müssen.²⁾ Danach ist es möglich, daß im festen Kristall Körper stabil sein können, die als einzelne Moleküle in Lösung nicht stabil sind. In einem solchen Falle würde bei der Auflösung in Wasser ein solcher Körper zerfallen unter Bildung des dort stabilen chemischen Einzelmoleküls. Durch Berührung mit einem Lösungsmittel würde also ein solcher nur in festem Zustande beständiger Körper allmählich umgewandelt werden, und zwar um so langsamer, je geringer seine Löslichkeit in dem vorliegenden Lösungsmittel ist. Bei größerer Löslichkeit der Ferrioxydhydrat ein Wasser als in Alkohol wäre dann die Verwitterung des Kristalls in Wasser und die größere Beständigkeit in Alkohol zu verstehen.

Werden die Kristalle bei Temperaturen, bei denen ihre Dampfspannung 9—10 mm beträgt, plötzlich in ein Vakuum gebracht, so werden sie durch den erfolgenden Wasserdampfausbruch völlig zu einem feinen Pulver zersprengt. Derartige Vorgänge treten bei den von uns bei der Charakterisierung der Oxydhydrate angewandten Bedingungen des isothermen Abbaues durchweg ein. Im Gegensatz zu dem Exsiccatorverfahren nach VAN BEMMELEN wird bei dem Verfahren der portionsweisen Wasserentziehung die Wasserabgabe von Hydraten zerlegt in eine Reihe von Wasserdampfausbrüchen. Dabei wird das Korn zertrümmert und die Wege vom Inneren des Korns nach dessen Oberfläche jeweils stark abgekürzt. Diese Maßnahme ist der Grund dafür, daß die Gleichgewichtseinstellung bei der Aufnahme des p - x -Diagrammes nach diesem Verfahren so außerordentlich rasch erfolgt. Den Effekt der Kornsprengung bei Auftreten

¹⁾ Vgl. dazu J. HENGSTENBERG u. H. MARK, Z. Physik **61** (1930), 435 u. J. HENGSTENBERG in Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II. Leipzig 1931.

²⁾ Vgl. dazu die Ausführungen von V. M. GOLDSCHMIDT in „Ergebnisse der technischen Röntgenkunde II“. Leipzig 1931.

einer Druckdifferenz kann man bei dem vorliegenden kristallisierten Präparat besonders gut verfolgen.

Sorgt man dafür, daß die Entwässerung dieses kristallisierten Ferrioxydhydrates sehr langsam erfolgt, z. B. nach dem VAN BEMELEN'schen Verfahren durch Einbringen in Atmosphären jeweils um geringe Beträge verringerter Wasserdampfspannungen, so erfolgt die Wasserabgabe dieses Hydrates ohne Zertrümmerung des Kristallkernes. Man kann auf diese Weise unter Aufrechterhaltung der Kristallform die bereits früher hergestellten Hydrate zwischen dem Ferrioxyd-4-Hydrat und dem Ferrioxyd-1-Hydrat gewinnen. Es muß indes darauf hingewiesen werden, daß nach einem solchen Verfahren Pseudomorphosen nach den Kristallen des Ferrioxyd-4-Hydrates entstehen. Sollen diese Hydrate in den ihnen zukommenden Kristallgittern auftreten, so müßte man Bedingungen schaffen, unter denen sich die Keime jedes dieser Hydrate auch bilden könnten. Dies könnte in prinzipiell analoger Weise erfolgen, wie es bei der Darstellung der kristallisierten Ferrioxyd-4-Hydrate in vorliegendem Falle durchgeführt wurde. Die geeigneten Temperaturen für die Hydrolyse müßten dazu von Fall zu Fall ermittelt werden.

Zusammenfassung

Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen man höhere Ferrioxydhydrate in gut kristallisierter Form erhalten kann. Realisiert wurden diese Bedingungen bei der Darstellung des Ferrioxyd-4-Hydrates ($Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$). Dieses wird durch langsame Hydrolyse einer siedenden Lösung von sehr verdünntem Ferriäthylat in absolutem Alkohol dargestellt. Das Raumgitter ist höchst wahrscheinlich kubisch. Die Dichte beträgt 3,0 bis 3,1.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität,
im Juli 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1931.

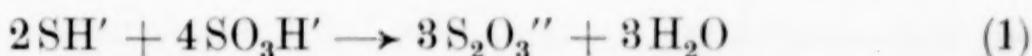
Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze**IX. Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf die Sulfide von Eisen, Zink und Mangan**

Von F. FOERSTER und J. JANITZKI

I. Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen den Anionen des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure ist, wie voraufgehende Untersuchungen lehrten, eine recht mannigfache. Sie wird vor allem bestimmt durch das Mengenverhältnis, in dem jene Ionen zusammengebracht werden, und durch die Aktivität der Wasserstoffionen in der Reaktionslösung, die für die vorliegenden Untersuchungen durch die Konzentration der Wasserstoffionen genügend bezeichnet wird.

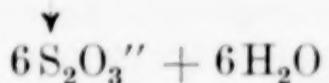
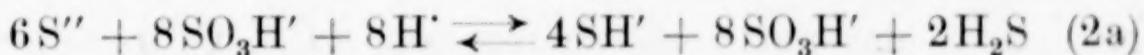
Während z. B. SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$, im Verhältnis 1:2 aufeinander wirkend, nach



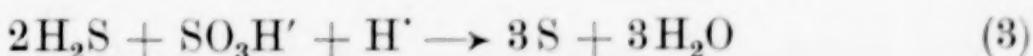
momentan und nahezu quantitativ Thiosulfat geben¹⁾, entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Alkalisulfidlösung zwar ebenfalls Thiosulfat, aber nicht ohne erhebliche Abscheidung von freiem Schwefel. Denn hierbei kann das für den Vorgang (1) erforderliche Verhältnis von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ nach



noch nicht erhalten werden, sondern bedarf zu seiner Einstellung der Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure, wodurch nach:

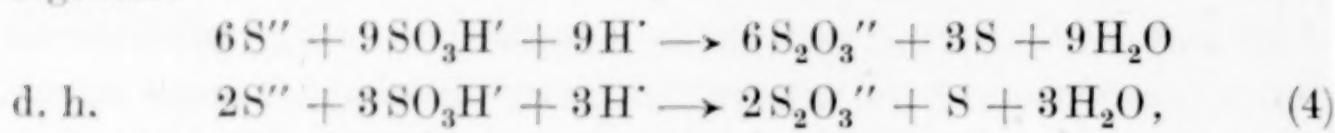


Schwefelwasserstoff frei werden und seinerseits alsbald auch nach



¹⁾ F. FOERSTER u. E. TH. MOMMSEN, Ber. d. D. Chem. Ges. 57 (1924), 258.

unter Schwefelabscheidung mit weiterer schwefliger Säure sich umsetzen muß. Das Zusammenwirken dieser Vorgänge führt zum Endergebnis:



der altbekannten, vielfach zur technischen Gewinnung von Thiosulfat benutzten Umsetzung.

Würde man hierbei statt der in Wasser löslichen Sulfide solche anwenden, die in Wasser schwer löslich, aber durch gesteigerte Wasserstoffionenkonzentration, wie sie schweflige Säure zu geben vermag, in Lösung überführbar sind, wie die Sulfide von Mangan, Eisen und Zink, so wäre es nicht statthaft, die an den löslichen Sulfiden gewonnenen Erfahrungen auf die jetzt zu erwartenden Vorgänge ohne weiteres zu übertragen. Denn jetzt muß, um die gedachten Sulfide zu Sulfiten bzw. Bisulfiten zu lösen, ein mehr oder weniger reichlicher Überschuß an schwefliger Säure, also gesteigerte Konzentration des Wasserstoffions, mindestens vorübergehend, in der Lösung obwalten; dadurch können die in Lösung tretenden Schwefelionen wieder, wie nach (2a), außer in SH' auch in Schwefelwasserstoff übergeführt werden. Jetzt kann also Schwefelwasserstoff auch mit in der Lösung vorhandenem Bisulfit bzw. mit solchem und freier schwefliger Säure in Wechselwirkung treten. Das bedingt erfahrungsgemäß eine tiefgreifende Änderung des Reaktionsverlaufes.

Denn schon bei Zugabe von Alkalisulfhydrat zu einer Bisulfitmenge, die größer ist als die, welche Vorgang (1) erfordert, entstehen neben Thiosulfat und wenig freiem Schwefel auch Trithionat und Sulfit.¹⁾ Wird zugleich die Wasserstoffionenkonzentration gesteigert, indem Schwefelwasserstoff in eine Bisulfatlösung geleitet wird, so tritt die Bildung des Polythionats gegenüber der des Thiosulfats stärker in den Vordergrund, während zugleich etwas mehr freier Schwefel auftritt²⁾, und wird schließlich Schwefelwasserstoff in die Lösung der freien schwefligen Säure geleitet, so entsteht die WACKENRODER'sche Lösung, in der nur noch Spuren von S_2O_3'' auftreten, und unter starker Schwefelabscheidung Tetra- und Pentathionsäure gebildet werden.

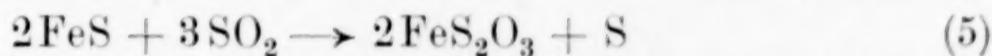
Daraus folgt, daß bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser schwer lösliche, aber von ihr lösbare Metallsulfide neben Thio-

¹⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 42.

²⁾ E. TH. MOMMSEN, Dissert. Dresden 1924. Diese Vorgänge sind seitdem von O. SCHMITT näher untersucht worden; hierüber soll später berichtet werden.

sulfat auch Polythionate und freier Schwefel entstehen müssen, und daß dabei, je leichter löslich die Sulfide sind, die Erscheinungen denen bei der Umsetzung der Alkalisulfide mit schwefliger Säure näherkommen, und je schwerer löslich sie sind, die Vorgänge denen in der WACKENRODER'schen Lösung sich nähern müssen. Die Sulfide von Mangan, Eisen und Zink sind nach ihrer Löslichkeit stark abgestuft; für das Mangansulfid ist danach zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd unter den Reaktionsprodukten das Thiosulfat am stärksten vorwiegen sollte, während die Umsetzung von Schwefelzink am stärksten zu Polythionaten, und zwar den höheren Polythionaten, führen, und das Eisensulfid eine mittlere Stellung einnehmen sollte.

Die Tatsache, daß die genannten Sulfide von schwefliger Säure gelöst werden, ist von W. FELD¹⁾ festgestellt worden. Er benutzte sie, um eine zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Kokereigasen geeignete Lösung aus den dabei abgeschiedenen Sulfiden zu regenerieren und um den Sulfidschwefel in den erhaltenen Lösungen auf Ammonsulfat und Schwefel zu verkochen.²⁾ Er stellt die dabei eintretende Umsetzung z. B. für FeS durch die Gleichung:



also analog Vorgang (4) dar, wenngleich ihm das gleichzeitige Auftreten von Polythionaten nicht entgangen ist. Bei dem damaligen Stande der Kenntnisse auf diesem Gebiete konnte er weder theoretisch noch experimentell tiefer in diese Vorgänge eindringen. Das ist erst möglich geworden, seitdem durch die Arbeiten von A. KURTENACKER³⁾ der Weg zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Polythionate neben Thiosulfat und Sulfit gewiesen, und die Theorie der gesamten Wechselwirkungen zwischen SH' , $\text{SO}_3\text{H}'$ und H' entwickelt war.⁴⁾ Da für diese die gedachten Umsetzungen eine wert-

¹⁾ W. FELD, Z. angew. Ch. (1911), 293; (1912), 705.

²⁾ D. R. P. 237607. Da aus Lösungen von Mn'' , Fe'' und Zn'' die Sulfide nicht durch H_2S , sondern nur durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, also durch Gase, die H_2S und NH_3 im Verhältnis 1:2 enthalten, gefällt werden können, hat dieses W. FELD'sche „Metallsulfidverfahren“ ebenso wie sein unter der gleichen Voraussetzung stehendes Polythionatverfahren D. R. P. 272474 (vgl. F. RASCHIG, Z. angew. Chem. (1920), 260) keinen technischen Erfolg gehabt. Es ist erst neuerdings durch H. KOPPERS u. CHR. HANSEN (D. R. P. 504777) dazu weiter ausgestaltet worden.

³⁾ A. KURTENACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 265; 166 (1927), 177.

⁴⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, I. c.

volle Möglichkeit zur Prüfung boten, haben wir sie näher untersucht und zwar vor allem die ein mittleres Verhalten in Aussicht stellende Einwirkung der schwefligen Säure auf Ferrosulfid.

2. Ausgangsmaterial, Arbeitsweise und analytische Verfahren

Die zu den Versuchen benutzten Sulfide wurden jedesmal mit Schwefelnatriumlösung frisch gefällt und, in der Fällungslösung aufgeschwemmt, mit Schwefeldioxyd behandelt. Dazu mußten alle Stoffe, die sonst mit Schwefeldioxyd reagieren konnten, vor allem Schwefelalkali, auf das sorgfältigste ausgeschlossen werden. Dies geschah in der Weise, daß Metallechloridlösungen genau bekannten Gehalts mit der genau äquivalenten Menge reinster Schwefelnatriumlösung umgesetzt wurden.

Die Herstellung der Zink- und der Manganolösung aus reinen Präparaten des Handels bot keine Schwierigkeiten. Der Zinkgehalt der ersteren wurde durch Elektrolyse, der Mangangehalt der letzteren durch Fällen mit Ammoniak und Brom ermittelt. Die Ferrochloridlösung wurde durch Sättigen von 1 n-Salzsäure mit reduziertem, pulvrigem Eisen hergestellt und unter reinstem Wasserstoff aufbewahrt; durch Wasserstoffdruck konnte sie in eine mit der Vorratsflasche verbundene Bürette überführt und hier das jeweils erforderliche Volumen abgemessen werden. Ihr Eisengehalt wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Die Schwefelnatriumlösung wurde aus reinstem Ätznatron bereitet; eine Lösung von diesem wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit einer der ersten gleichen Menge der Ätznatronlösung das Sulfhydrat in Sulfid übergeführt, die erhaltene Lösung durch Titration mit 0,1 n-Jod und 0,1 n-Schwefelsäure auf ihren Gehalt an Sulfid und Sulfhydrat analysiert und durch Zugabe der danach erforderlichen Menge Natronlauge genau auf Na_2S eingestellt. In dieser Weise wurde eine größere Menge etwa 1 n- Na_2S -Lösung hergestellt, unter Wasserstoffdruck aufbewahrt und damit die jeweils benötigten Mengen in Pipetten übergedrückt.

Als Reaktionsgefäß für die Umsetzung mit Schwefeldioxyd diente ein kurzhalsiger Rundkolben, der mit einem Gummistopfen verschlossen war. Durch diesen war ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Einleitungsrohr für das Schwefeldioxyd und ein Ableitungsrohr geführt sowie ein mit Quecksilberabschluß versehener Flügelrührer, dessen Flügel sich dicht unter der Mündung des Einleitungs-

rohres befanden, so daß das eintretende Schwefeldioxyd stets sofort auf das innigste mit der Sulfidaufschwemmung vermischt wurde.

Das Schwefeldioxyd wurde einem eisernen Vorratsgefäß entnommen, in dem es in verflüssigtem Zustande enthalten war, und durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche und einen vorher gut geeichten Strömungsmesser in das Reaktionsgefäß geleitet. Etwa aus dem Ableitungsrohr austretende Mengen konnten in einer mit Natronlauge gefüllten Vorlage aufgefangen werden; das war allerdings praktisch niemals in merklichem Maße der Fall.

Nachdem die erforderlichen Mengen der Metallösung und der Schwefelnatriumlösung rasch in das Reaktionsgefäß eingebracht waren, wurde dieses an die Apparatur angeschlossen, der Rührer in Bewegung gesetzt, und der Schwefeldioxydstrom auf die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. War nach den Angaben des Strömungsmessers die gewünschte Menge von Schwefeldioxyd eingeleitet, so wurde zur Analyse des Inhalts des Reaktionsgefäßes geschritten.

Dieser bestand aus freiem Schwefel und meistens auch noch aus unzersetztem Metallsulfid sowie aus der entstandenen Metallthionatlösung. Der feste Rückstand wurde auf einem Papierfilter gesammelt und ausgewaschen, wobei der Luftsauerstoff nicht störte, sofern der Filterinhalt immer unter Wasser blieb. Der abfiltrierte Rückstand wurde dann mit Hypobromit oxydiert und in zwei gesonderten Anteilen einerseits der Metallgehalt, andererseits der Schwefel gewichtsanalytisch bestimmt.

Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, und nun in einzelnen Portionen die nach den Arbeitsweisen von KURTENACKER erforderlichen Einzelbestimmungen zur Ermittlung von Sulfit, Thiosulfat, Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat vorgenommen. Die Gegenwart von Zink oder Mangan stört dabei nicht, wohl aber die von Eisen. Denn in allen Fällen ist eine jodometrische Bestimmung erforderlich, und Ferroion und Jod würden nach $2\text{Fe}^{\text{II}} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}} + 2\text{J}'$ aufeinander wirken. Zur Entfernung des Eisens aus der Lösung erwies sich Ammoniumoxalat als geeignet, da es, wie besondere Versuche zeigten, auf die verschiedenen Anionen der Thionsäuren wirkungslos ist. Nachdem die Abscheidung des Ferrooxalats durch Reiben mit einem Glasstabe eingeleitet war, schied sich innerhalb 5 Minuten der größte Teil des Eisens ab, und die kleinen in der Lösung verbleibenden Anteile des Ferro Eisens veranlaßten keinen merklich störenden Jodverbrauch. Schwierigkeiten ergaben sich

durch sie nur bei der Anwendung des Cyanidverfahrens dadurch, daß bei Luftzutritt etwas Berlinerblau entsteht und die Erkennung des Endpunktes der Thiosulfatbestimmung verhindert. Führt man diese Operation aber so aus, daß man vor Zugabe des Cyankalis und bei allen sich anschließenden Operationen die Luft ausschließt, so läßt sich auch diese Störung vermeiden.

In einigen Versuchen war auch die Bestimmung von freier schwefliger Säure und von Bisulfit notwendig. Dies geschah mit 0,1 n-NaOH, im ersten Falle mit Methylorange, im letzteren mit Phenolphthalein als Indikator. Hier sind die Reste des Eisens recht störend, da vor dem Erscheinen der Rotfärbung des Phenolphthaleins Ferrohydroxyd ausfällt und den Indikator reduziert. Diese Schwierigkeit konnte nicht ganz überwunden werden, so daß wir uns für diese Bestimmung mit einer groben Annäherung begnügen mußten.

3. Die Versuchsergebnisse

a) Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferrosulfid

I. Ermittlung des allgemeinen Verlaufs der Umsetzung und dessen Reproduzierbarkeit

Wie oben schon erwähnt, wurde vorwiegend die Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Ferrosulfid untersucht. Um zunächst einen Einblick in deren allgemeinen Verlauf zu gewinnen, wurde das Schwefeldioxyd in die Aufschwemmung von Schwefeleisen in derjenigen Menge eingeleitet, die gerade erforderlich wäre, wenn die Umsetzung glatt im Sinne der Gleichung $2\text{FeS} + 3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$ verliefe.

Es wurden etwa 4 g FeS, in 190 bis 200 cm³ Flüssigkeit angewandt, und das Schwefeldioxyd bei 20° mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 mg/Min. eingeleitet, für die erforderliche Menge von etwa 4,3 g SO₂ war dazu ein 1½ stündiges Einleiten erforderlich. Dabei blieb ein gewisser Teil des Schwefeleisens unverbraucht, während vom Schwefeldioxyd keine nachweisbare Menge in der Lösung blieb, geschweige denn in die Vorlage gelangte, es also vollständig in Reaktion trat. Das Reaktionsprodukt wurde alsbald nach Beendigung des Versuches analysiert. Da die Angaben des Strömungsmessers nur angenähert die Menge des verbrauchten Schwefeldioxyds ergaben, wurde auch in einem aliquoten Teile der vom festen Rückstande abfiltrierten Lösung der Gesamtschwefel nach Oxydation mit Brom als Bariumsulfat bestimmt.

Dann sind bekannt:

- a = Menge Sulfidschwefel zur Fällung von FeS verbraucht,
- b = Menge Sulfidschwefel, entsprechend dem unverbrauchten FeS im Rückstande,
- c = Menge elementaren Schwefels,
- d = Gesamtschwefelmenge in der Lösung.

Daraus ergibt sich:

$(a - b)$ = Menge des in Reaktion getretenen Sulfidschwefels.

$d + c$ = Gesamtmenge des in Reaktion getretenen Schwefels.

$(d + c) - (a - b)$ = Menge des in Reaktion getretenen Sulfitschwefels.

Zugleich muß die Summe aller in der Lösung durch die Analyse festgestellten Formen des Schwefels dem Betrage d gleich sein bzw. einschließlich des in elementarer Form dabei entstandenen Schwefels dem Betrage $(d + c)$. Dadurch ist eine Kontrolle der Einzelbestimmungen der verschiedenen Reaktionsprodukte möglich. Im folgenden wird immer die Summe $(d + c)$ als „unmittelbar bestimmt“ mit der Summe der als Schwefelanionen in den Lösungen vorhandenen Schwefelmengen und des abgeschiedenen elementaren Schwefels verglichen. Unterschiede von wenigen Prozenten liegen dabei innerhalb der durch die indirekten Differenzbestimmungen der Polythionate gegebenen Fehlergrenzen.

Auf diese Weise wurden folgende Ergebnisse erhalten:

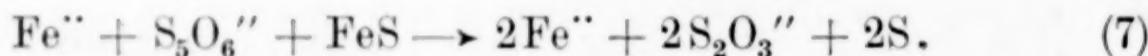
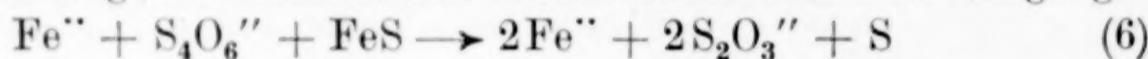
	Versuch 1			Versuch 2		
Angewandt g FeS . .	4,072			4,072 g		
Verbraucht g FeS . .	2,986 ~ 73,4 %			2,973 g ~ 73,1 %		
Angewandt g SO ₂ . .	4,326			4,336 g		
Molverhältnis FeS : SO ₂ :						
d. angewandten Subst.	2,0; 2,92			2,0; 2,93		
d. umgesetzten Subst.	1,47; 2,92 ~ 2:4			1,46; 2,93 ~ 2:4		
Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	% vom Umsatz	Millimol	in g	% vom Umsatz	Millimol
Thiosulfat	1,556	47,8	24,3	1,562	48,0	24,4
Trithionat	0,641	19,7	6,7	0,639	19,7	6,7
Tetrathionat	0,379	11,6	3,0	0,389	12,0	3,0
Pentathionat	0,170	5,2	1,1	0,179	5,5	1,1
Elementar	0,552	17,0	17,2 *)	0,547	16,8	17,1 *)
Summe	3,298	101,3		3,316	102,0	
Unmittelbar bestimmt	3,254	100,0		3,253	100,0	

*) Milliatome.

Diese Versuche zeigen, daß die Erscheinungen gut reproduzierbar sind, und daß die Summe der für die einzelnen Reaktionsprodukte erhaltenen Schwefelmengen mit der gesamten in Reaktion getretenen Schwefelmenge befriedigend übereinstimmt.

Für den Reaktionsverlauf lehren sie, daß auf 2 Mol FeS fast genau 4 Mol schweflige Säure verbraucht sind, statt 3 Mol, wie es im Sinne von Gleichung (5) der Fall sein sollte. Demgemäß ist vom umgesetzten Schwefel nur etwa die Hälfte in Thiosulfat übergegangen, und der freie Schwefel steht zum Thiosulfatschwefel nicht im Verhältnis 1:4, sondern 1,4:4. Zugleich sind beträchtliche Mengen aller drei Polythionate entstanden, unter denen das Trithionat stark vorwiegkt, also das bei der Zugabe von Alkalisulfhydrat zu überschüssigem Bisulfit das Thiosulfat begleitende Nebenprodukt. Das Verhältnis der Polythionate in der Lösung ändert sich nach Beendigung der Zuleitung der schwefligen Säure nicht mehr. Die vom Rückstande abfiltrierte Lösung zeigte die gleiche Zusammensetzung, ob sie unmittelbar nach Beendigung des Versuches analysiert wurde oder nach 48stündigem Stehen.

Etwas anders ist es, wenn man sie über dem unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen 48 Stunden lang verweilen läßt. Dann steigt der Verbrauch an Schwefeleisen noch an, und vermehrt sich das Thiosulfat und der freie Schwefel auf Kosten von Tetrathionat und verhältnismäßig noch stärker von Pentathionat durch die Vorgänge:



Der folgende, im übrigen ganz wie Versuch 1 und 2 ausgeführte Versuch 3 zeigt dies.

Versuch 3

Angewandt g FeS . . .	4,072
Verbraucht g FeS . . .	3,203 \sim 78,8 %
Angewandt g SO ₂ . . .	4,310
Molverhältnis FeS:SO ₂ :	
d. angewandten Substanz	2,0:2,91
d. umgesetzten Substanz	1,58:2,91 \sim 2,0:3,69

Im Reaktionsprodukt Schwefel als	In g	% des Umsatzes	Millimol
Thiosulfat	1,897	56,1	29,6
Trithionat	0,655	19,4	6,8
Tetrathionat	0,154	4,5	1,2
Pentathionat	0,051	1,5	0,3
Elementar	0,645	19,1	20,2 *)
Summe	3,401	100,6	
Unmittelbar bestimmt .	3,382	100,0	

*) Milliatome.

Aus Versuch 3 und dem Mittel der Versuche 1 und 2 ergibt sich hinsichtlich des Mehrverbrauchs an FeS und des Mehr- oder Minder- gewinns der Reaktionsprodukte folgender Vergleich mit den nach den Gleichungen (6) und (7) zu erwartenden Beträgen:

	FeS	S_2O_3''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S
Millimol gefunden	+ 2,54	+ 5,2	+ 0,1	- 1,8	- 0,8	+ 3,0
berechnet		+ 5,1			- 2,6	+ 3,4

Die Gleichungen (6) und (7) geben also die nachträglich eintretenden Vorgänge zutreffend wieder.

Nach dieser Erfahrung wurde weiterhin wie bei Versuch 1 und 2 die Trennung des Reaktionsrückstandes und der Lösung unmittelbar nach Beendigung des Einleitens des Schwefeldioxyds vorgenommen.

Die bei diesen Versuchen hervorgetretene Sicherheit in der Ermittlung der Reaktionsprodukte gestattete, in der Folge mit der Hälfte der bei ihnen benutzten Menge Schwefeleisen zu arbeiten, wodurch auch das anzuwendende Flüssigkeitsvolumen entsprechend vermindert wurde, und an Zeit erheblich gespart werden konnte. Zur Titration wurde jetzt ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit 0,05 n-Jodlösung benutzt.

Die nächsten Versuche galten der Ermittlung der Menge an Schwefeldioxyd, die zur vollständigen Umsetzung der angewandten Menge Schwefeleisen erforderlich ist. Dabei wurde einerseits so verfahren, daß das Schwefeldioxyd ununterbrochen mit der gleichen Geschwindigkeit wie bisher bis zum vollständigen Verschwinden des Schwefeleisens eingeleitet wurde (Versuch 4), andererseits so, daß zunächst nur soviel SO_2 eingeleitet wurde, daß auf 2FeS etwa 3 SO_2 kamen, wie in den früheren Versuchen, und nun der SO_2 -Strom 2 Stunden lang abgestellt, das Rührwerk aber in Gang gelassen wurde; alsdann wurden noch 10% der zuerst benutzten SO_2 -Menge zugeführt, wieder 2 Stunden nur das Rührwerk in Gang gehalten und so fortgefahren bis alles Schwefeleisen verbraucht war. Im ersten Falle betrug die Reaktionszeit 1 Stunde 11 Minuten, im letzteren 6 Stunden 58 Minuten, wovon aber nur 58 Minuten lang SO_2 eingeleitet wurde, 6 Stunden aber auf drei je 2stündige Pausen kamen. Auch in diesen Fällen wurde das zugeleitete Schwefeldioxyd im Reaktionsgefäß zurückgehalten. Nur ganz geringfügige Teile von ihm wurden in der Vorlage aufgefangen; ihre Menge konnte vernachlässigt werden. Die Ergebnisse waren folgende:

	Versuch 4			Versuch 5		
Angewandt und verbraucht g FeS . . .	2,036			2,036		
Angewandt g SO ₂ . . .	3,542			2,912		
Molverhältnis FeS:SO ₂	2,0:4,79			2,0:3,94		
d. angewandten Subst.						
d. verbrauchten Subst.	2,0:4,25			2,0:3,82		
Im Reaktionsprodukt Schwefel als	in g	% des angewandt. S	Millimol	in g	% des angewandt S	Millimol
Unverbrauchte schweflige Säure	0,110	4,4	3,4	0,045	2,1	1,4
Bisulfit	0,041	1,6	1,3	—	—	—
Thiosulfat	0,793	31,6	12,4	1,051	47,9	16,4
Trithionat	0,373	14,9	3,9	0,342	15,6	3,6
Tetrathionat	0,666	26,5	5,2	0,438	20,0	3,4
Pentathionat	0,214	8,5	1,3	0,090	4,1	0,6
Elementar	0,273	10,9	8,5 *)	0,296	13,5	9,3 *)
Summe	2,470	98,4		2,262	103,2	
Unmittelbar bestimmt	2,513	100,0		2,192	100,0	

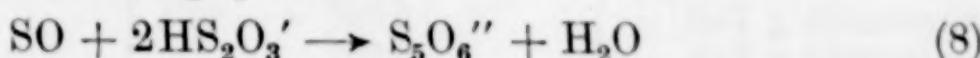
*) Milliatome.

Diese Versuche lehren, daß bei ununterbrochenem Einleiten des Schwefeldioxyds für die vollständige Umsetzung des angewandten Schwefeleisens von jenem etwa 60% über das Verhältnis 2FeS:3SO₂ zugeleitet werden mußten, während bei unterbrochenem Einleiten der Mehrbedarf an Schwefeldioxyd nur etwa 30% betrug. Dabei bleiben auch im erstenen Falle vom angewandten Schwefeldioxyd nur kleine Beträge als freie schweflige Säure bzw. als Bisulfit unverbraucht in der Reaktionslösung; ihre Menge wurde von der angewandten abgezogen für die Berechnung des Molverhältnisses der umgesetzten Mengen.

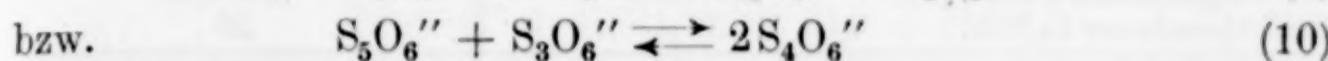
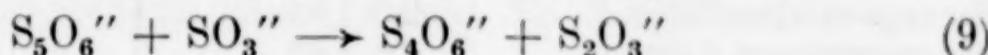
Beim Vergleich dieser Versuche mit Versuch 1 und 2 ist zu berücksichtigen, daß jetzt von Schwefeleisen nur die Hälfte der früher benutzten Menge angewandt wurde; daher geben die prozentischen Anteile der verschiedenen Produkte die beste Vergleichsmöglichkeit. Dann erkennt man, daß mit Zunahme des Verbrauchs an schwefliger Säure das Thiosulfat zurücktritt zugunsten der Polythionate, und daß unter diesen verhältnismäßig das Tetrathionat immer stärker vorwaltet. Im Sinne der früher entwickelten Theorie¹⁾ findet diese Tatsache darin ihre Deutung, daß das bei den primären Vorgängen zwischen SH' und SO₃H' als Zwischenprodukt anzunehmende SO

¹⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 53ff.

bei steigender Azidität der Lösung immer mehr die Möglichkeit findet, mit zuvor entstandenem S_2O_3'' nach



sich umzusetzen, und daß weiterhin S_5O_6'' durch die Anionen der schwefligen Säure oder der Trithionsäure nachträglich nach



abgebaut wird.¹⁾

Demgemäß liegt das Verhältnis $S_5O_6'':S_4O_6''$ bei Versuch 1 und 2, also da, wo die schweflige Säure noch nicht vorwiegt, stärker zugunsten von S_5O_6'' als da, wo freie schweflige Säure bestehen bleibt. Wenn S_5O_6'' bei Versuch 5 verhältnismäßig am stärksten zurücktritt, trotzdem hier der Überschuß an schwefliger Säure viel kleiner ist als bei Versuch 4, so liegt das daran, daß während der Einleitungs pausen auch das noch unzersetzte Schwefeleisen nach (7) auf S_5O_6'' einwirken konnte. Zugleich zeigt sich das Trithionat unter den Poly thionaten da, wo vorübergehend höhere Konzentrationen von S_5O_6'' auftreten können, als etwas vermindert. Jedenfalls läßt die Theorie erwarten, daß diese Umsetzungen erst im späteren Verlaufe der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Sulfid hervortreten und an dem zunächst entstandenen Thiosulfat vor sich gehen. Unter diesen Gesichtspunkten erschien es erwünscht, die zeitlich aufeinander folgenden Stadien des Umsatzes bei steigendem Zutritt des Schwefel dioxyds zu einer gegebenen Menge von Schwefeleisen näher zu verfolgen.

II. Der Verlauf des Umsatzes bei fortschreitendem Zutritt des Schwefeldioxyds

Bei diesen Versuchen wurde wieder mit etwa 2 g FeS in 100-cm³-Lösung gearbeitet, und in diese von Versuch zu Versuch steigende Mengen von Schwefeldioxyd mit einer Geschwindigkeit von 50 mg SO₂/Min. eingeleitet; unmittelbar nach Beendigung des Einleitens des Gases wurde die Lösung vom festen Rückstande getrennt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt (vgl. Versuch 6—9 S. 34).

An diesen Versuchen tritt zunächst die Tatsache hervor, daß das Verhältnis, nach dem Schwefeleisen und schweflige Säure aufeinander wirken, im Fortgange der Umsetzung nur ganz langsam

¹⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 45.

	Versuch 6	Versuch 7
Angewandt g FeS . .	2,036	2,036
Verbraucht g FeS . .	0,523	0,698
Angewandt und ver- braucht g SO ₂ . . .	0,776	1,013
Molverhältnis FeS : SO ₂ der angewandten Subst.	2,0 : 1,05	2,0 : 1,38
der umgesetzten Subst.	2,0 : 4,09	2,0 : 4,02
Reaktionsdauer in Min.	16	20

Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	% des Umsatzes	Millimol	in g	% des Umsatzes	Millimol
Sulfit	0,070	12,0	2,2	0,025	3,2	0,8
Thiosulfat	0,204	35,1	3,2	0,320	42,1	5,0
Trithionat	0,121	20,9	1,3	0,236	31,0	2,5
Tetrathionat	—	—	—	—	—	—
Pentathionat	—	—	—	—	—	—
Elementar	0,180	31,0	5,6 *)	0,199	26,2	6,2 *)
Summe	0,574	99,0		0,771	102,5	
Unmittelbar bestimmt	0,580	100,0		0,761	100,0	

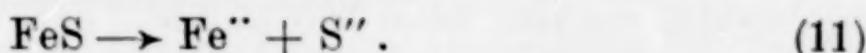
	Versuch 8	Versuch 9
Angewandt g FeS . .	2,036	2,036
Verbraucht g FeS . .	1,007	1,433
Angewandt und ver- braucht g SO ₂ . . .	1,570	2,190
Molverhältnis FeS : SO ₂ der angewandten Subst.	2,0 : 2,05	2,0 : 2,96
der umgesetzten Subst.	2,0 : 4,13	2,0 : 4,19
Reaktionsdauer in Min.	31	44

Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	% des Umsatzes	Millimol	in g	% des Umsatzes	Millimol
Sulfit	—	—	—	—	—	—
Thiosulfat	0,544	47,8	8,5	0,710	43,9	11,1
Trithionat	0,233	20,4	2,4	0,389	24,0	4,1
Tetrathionat	0,109	9,6	0,9	0,184	11,4	1,4
Pentathionat	0,032	2,8	0,2	0,086	5,3	0,5
Elementar	0,220	19,3	6,9 *)	0,278	17,2	8,7 *)
Summe	1,138	99,9		1,648	101,8	
Unmittelbar bestimmt	1,139	100,0		1,617	100,0	

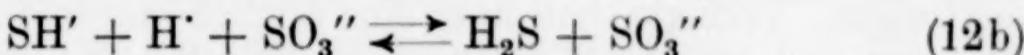
*) Milliatome.

etwas zugunsten der letzteren steigt, und selbst im Anfange mit dem Betrage von etwa 2,0:4,0 nur wenig hinter dem bei vollständigem Verbrauche des Schwefeleisens in Versuch 4 gefundenen Verhältnis 2,0:4,25 zurückbleibt. Da die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds konstant gehalten wurde, bedeutet das, daß in der Zeiteinheit auch annähernd gleiche Mengen Schwefeleisen in Lösung treten.

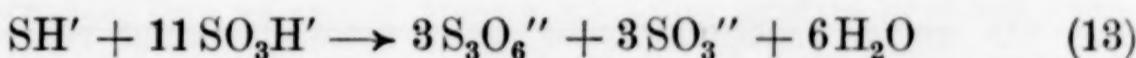
Dies geschieht auf Grund des Vorganges



Die dadurch freiwillig in Lösung tretenden Mengen von $\text{S}^{\prime\prime}$ sind sehr klein; sie werden gesteigert durch die Einwirkung der Wasserstoffionen der schwefligen Säure, welche die Vorgänge:



hervorruft. Neben SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ sind danach als erste Reaktionsprodukte, wenn auch nur in geringeren Mengen, H_2S und SO_3'' zu erwarten. Während die ersten sehr schnell miteinander in Wechselwirkung treten, kann Schwefelwasserstoff einerseits mit weiter zugeleitetem Schwefeldioxyd bzw. der aus diesem entstehenden schwefligen Säure unter Abscheidung von Schwefel reagieren. SO_3'' ist aber gegen die ersten Reaktionsprodukte, Thiosulfat und Trithionat, beständig, reagiert aber sehr schnell mit den höheren Polythionaten. Daraus folgt, daß von den aus dem Schwefeleisen primär entstehenden Stoffen, H_2S und besonders SO_3'' im Anfange der Umsetzung eine Zeitlang bestehen bleiben können. Demgemäß wurde im Anfange des Umsatzes Sulfitschwefel in der Lösung gefunden. SO_3'' muß freilich auch neben $\text{S}_3\text{O}_6''$ entstehen, da dieses im Sinne der Bruttogleichung



aus SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ gebildet wird.¹⁾ Danach wäre $1 \text{SO}_3''$ auf $1 \text{S}_3\text{O}_6''$ zu erwarten. In Wirklichkeit ist aber in Versuch 6 die Menge des Sulfitschwefels im Verhältnis zum Trithionat weit größer, sie muß also jedenfalls auch nach (12b) entstehen. Dann muß hierbei auch Schwefelwasserstoff frei werden.

Leitet man Schwefeldioxyd mit der stets benutzten Geschwindigkeit in die übliche Aufschwemmung von 2 g FeS, so ist in der Tat schon nach 1 Minute starker Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar und ein über der Lösung angebrachter Bleipapierstreifen wird schwarz. Auch unmittelbar nach Beendigung der Versuche 6 und 7 zeigte die Lösung noch deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch, und ein Bleipapierstreifen wurde braun. Der Schwefelwasserstoff verschwindet aber schnell und vollständig, wenn die Lösung sich selbst überlassen bleibt; er tritt aber sofort wieder auf, wenn aufs neue Schwefeldioxyd auf das

¹⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, I. c.

noch vorhandene Schwefeleisen einwirkt. Das kann selbst dann noch beobachtet werden, wenn bereits 3 Mol SO_2 auf 2 Mol FeS zur Einwirkung gebracht waren. Da das rasche Wiederverschwinden des Schwefelwasserstoffs auf seiner Einwirkung auf die Polythionate beruht, ist es selbstverständlich, daß je mehr diese sich angereichert haben, um so weniger Schwefelwasserstoff sich auch nur vorübergehend in der Lösung halten kann. Dies entspricht auch den Beobachtungen. Verfügte man über eine ähnlich empfindliche und schnell auszuführende Prüfung auf $\text{SO}_3^{''}$, so würden sicherlich auch kleine Mengen dieses Anions unter den unmittelbaren Umsetzungsprodukten zu finden sein.

Der im Anfange der Umsetzung in der Reaktionslösung verbleibende Sulfitschwefel sollte nach dem Gesagten als $\text{SO}_3^{''}$ vorliegen. Im Hinblick auf die sehr große Reaktionsgeschwindigkeit, mit der $\text{SO}_3\text{H}'$ auch auf Schwefelwasserstoff reagiert, ist es sehr unwahrscheinlich, daß solange dieser in der Lösung ist, von den Anionen der schwefligen Säure HSO_3' in irgend größerer Konzentration in der Lösung über merkliche Zeiten bestehen bleibt. Oben wurde schon erwähnt, welche Schwierigkeiten im vorliegenden Falle der analytischen Ermittlung der Azidität der Lösung und damit der experimentellen Entscheidung entgegenstehen, wie weit sie etwa vorhandenen Sulfitschwefel als HSO_3' oder als $\text{SO}_3^{''}$ enthält. Die Untersuchung der Sulfitschwefel enthaltenden Lösungen der Versuche 6 und 7 ergab, daß sie gegen Lackmuspapier ganz schwach sauer reagierten und etwas mehr als die Hälfte des Sulfitschwefels als $\text{SO}_3^{''}$ enthielten. Angesichts der Unsicherheit dieser Bestimmung, und der geringen Wahrscheinlichkeit, daß wirklich HSO_3' und H_2S nebeneinander in der Lösung bestehen bleiben, ist in der vorstehenden Übersicht nur die Gesamtmenge des Sulfitschwefels bei den Versuchen angegeben, bei denen dieser in der Reaktionslösung nachweisbar war. Für die Beurteilung der Sachlage genügt der Nachweis, daß jedenfalls ein großer Anteil des im Anfange der Umsetzung in der Lösung vorhandenen Sulfitschwefels als $\text{SO}_3^{''}$ vorliegt, und daß kein Sulfitschwefel mehr nachweisbar ist, sobald die höheren Polythionate erscheinen.

Von den Hauptprodukten der Umsetzung treten Thiosulfat, Trithionat und freier Schwefel von Anfang an nebeneinander auf. Die reichliche Bildung des Trithionats ist ein Zeichen dafür, daß in Lösung ein Überschuß an $\text{SO}_3\text{H}'$ auf das in Lösung tretende SH' gewirkt hat. Das schließt aber nicht aus, daß unmittelbar an der Oberfläche des sich lösenden Schwefeleisens auch das Umgekehrte,

ein Überwiegen von S'' und damit die Entstehung von H_2S und SO_3'' , in gewissem Grade eintreten kann.

Nach dem Auftreten freien Schwefelwasserstoffs ist es nur verständlich, daß zutretende schweflige Säure sich auch mit diesem zu freiem Schwefel umsetzt. Seine Menge nimmt im Fortschreiten des Umsatzes zu, aber so langsam, daß sie im Verhältnis zu den übrigen Produkten der Reaktion stetig abnimmt. Das hat seinen Grund darin, daß unter diesen immer mehr die Polythionate als solche Stoffe auftreten, die mit der schwefligen Säure um den Schwefelwasserstoff in Wettbewerb treten.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist, zumal in deren weiterem Fortgange, das Thiosulfat; seine Menge steigt dauernd an, und zwar zunächst auch verhältnismäßig gegenüber den anderen Produkten, bis es schließlich unter diesen wieder etwas zugunsten der Polythionate zurücktritt, da es nach der Theorie die Quelle des Pentathionats ist. Damit dieses aber mit größerer Geschwindigkeit entstehen kann, muß das als Zwischenprodukt der Umsetzung von SH' und SO_3H' anzunehmende SO neben den von der hinzutretenden schwefligen Säure gelieferten H' auch eine hinreichende Konzentration von S_2O_3'' vorfinden. Deshalb treten die höheren Polythionate erst in einem späteren Abschnitt der Umsetzung auf.

Bemerkenswert ist, daß das Trithionat, das anfangs, wie die Theorie erwarten läßt, neben Thiosulfat als einziges Polythionat auftritt und neben ihm in seiner Menge zunächst kräftig ansteigt, dann, wenn die höheren Polythionate erscheinen, zuerst nicht weiter zunimmt, um dann in seiner Menge, absolut und relativ, aufs neue zuzunehmen. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß zunächst, wenn die Bedingungen für die Pentathionatbildung günstig geworden sind, dieser Vorgang dem der Trithionatbildung einen Teil des SO entzieht. Später aber, wenn Pentathionat sich etwas angereichert hat, ergibt die Wechselwirkung von dessen Anion mit den Sulfitanionen im Sinne der Gleichung (9) eine neue Quelle für Trithionat, die übrigens auch den Verlust des Thiosulfats etwas ausgleicht.

So können die verwickelten Vorgänge in ihrem zeitlichen Verlaufe gedeutet werden. Die Erscheinungen bestätigen die für die Wechselwirkung von SH' und SO_3H' aufgestellte Theorie, indem sie zeigen, daß dank der durch die dauernd erneuerte schweflige Säure gegebenen Wasserstoffionenkonzentration als erste Umsetzungsprodukte neben Thiosulfat auch Trithionat und freier Schwefel

reichlich auftreten, und daß die höheren Polythionate erst erscheinen, wenn das zuvor entstandene Thiosulfat bei der durch die schweflige Säure bedingten Wasserstoffionenkonzentration in einer Folgereaktion in die Vorgänge eingreifen kann.

Beim Vergleich von Versuch 9 mit den Versuchen 1 und 2 fällt es auf, daß, obgleich das Verhältnis der Ausgangsmengen von Schwefeleisen und Schwefeldioxyd das gleiche war, bei Versuch 9 das Verhältnis der wirklich in Reaktion getretenen Mengen $\text{FeS:SO}_2 = 2,0:4,2$, bei Versuch 1 und 2 aber $= 2,0:4,0$ war, und zugleich dort $\text{S}_2\text{O}_3''$ und $\text{S}_3\text{O}_6''$ zu 43,9 und 24,0, hier zu 47,9 und 19,7% unter den Reaktionsprodukten auftreten. Der Unterschied der Versuchsausführung in beiden Fällen liegt nur darin, daß bei Versuch 9 die Menge an Ausgangsstoffen und an Lösung die Hälfte derjenigen war, mit der bei Versuch 1 und 2 gearbeitet wurde. Da zugleich die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds in beiden Fällen die gleiche war, blieben bei Versuch 1 und 2 die in der Lösung entstehenden Stoffe mit dem Schwefeleisen längere Zeit in Berührung als bei Versuch 9, sie konnten also auf jenes in stärkerem Maße einwirken als hier. Wie aus Versuch 3 hervorgeht, vermehrt sich dabei das Thiosulfat auf Kosten von Polythionat. Bei diesem Versuche wurde diese Einwirkung nach Abstellen des Schwefeldioxydstromes verfolgt. Um zu prüfen, wieweit Gleiches auch während des Zutritts des Schwefeldioxyds stattfindet, und um zugleich noch weiteren Einblick darin zu erhalten, wie die mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden und sich überlagernden Anfangs- und Folgevorgänge zusammenwirken, wurde in Versuch 10 der Versuch 9 derart wiederholt, daß nur die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds auf 13 mg $\text{SO}_2/\text{Min.}$ gegenüber dem früheren Betrage von 50 mg $\text{SO}_2/\text{Min.}$ vermindert wurde, so daß die Reaktionszeit 2 Stunden 52 Minuten gegen früher 44 Minuten betrug (vgl. Versuch 10 S. 39).

Man sieht aus dem Vergleich mit Versuch 9, daß auch jetzt das Verhältnis der umgesetzten Menge sich zugunsten des Schwefeleisens verschoben hat, und daß dadurch das Thiosulfat auf Kosten des Trithionats zugenommen hat. Wenn die höheren Polythionate, im Gegensatz zu Versuch 3, diesem Abbau scheinbar nicht unterlagen, so kann das sehr wohl dadurch bedingt sein, daß hier bei dauerndem Zutritt neuer schwefliger Säure ihre Entstehung den Verlust ausgeglichen hat. Bemerkenswert ist, daß die Menge des elementaren Schwefels von der Verlängerung der Versuchsdauer unbeeinflußt geblieben ist, ein Zeichen, daß seine Einwirkung auf die niederen

Versuch 10

Angewandt g FeS . . .	2,036
Verbraucht g FeS . . .	1,564
Angewandt und verbraucht g SO ₂ . . .	2,240
Molverhältnis FeS : SO ₂ : der angewandten Subst.	2,0 : 3,03
der umgesetzten Subst.	2,0 : 3,94
Reaktionsdauer . . .	2 Stdn. 52 Min.
Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g
Thiosulfat	0,851
Trithionat	0,285
Tetrathionat	0,204
Pentathionat	0,090
Elementar	0,278
Summe	1,707
Unmittelbar bestimmt .	1,689
% des Umsatzes	Millimol
50,4	13,3
16,8	3,0
12,0	1,6
5,3	0,6
16,5	8,7 *)
101,0	
100,0	

*) Milliatome.

Polythionate zu langsam verläuft, um eine Verschiebung in dem durch die übrigen Vorgänge bestimmten Verhältnis der Polythionate herbeizuführen. Im ganzen lehrt dieser Versuch, daß auch eine starke Verlängerung der Reaktionszeit zwischen den gleichen Mengen Schwefeleisen und schwefliger Säure zwar kleine Änderungen im Verhältnis der Reaktionsprodukte herbeiführt, aber das Gesamtergebnis der Umsetzung nur unwesentlich beeinflußt.

III. Einwirkung erhöhter Temperatur

Um schließlich auch den Einfluß höherer Temperatur auf den bisher nur bei 20° verfolgten Verlauf der Umsetzung zwischen Schwefeleisen und schwefliger Säure zu untersuchen, wurden zwei Versuche bei 50° durchgeführt. Das Schwefeldioxyd wurde wieder mit der Geschwindigkeit von 50 mg SO₂/Min. eingeleitet, bei Versuch 11 in dem Maße, daß bei Anwendung von etwa 2 g FeS das Molverhältnis der Ausgangsstoffe nahe an 2FeS:3SO₂ lag, bei Versuch 12 so lange, bis alles Schwefeleisen verbraucht war. Die Ergebnisse der Versuche 11 und 12 waren die folgenden (vgl. S. 40).

Der Vergleich dieser Versuche mit Versuch 9 und 4 lehrt, daß die Steigerung der Temperatur von 20° auf 50° den Verlauf des Umsatzes nicht sehr stark verändert. In der Hauptsache besteht die Wirkung der erhöhten Temperatur darin, daß sie die mit einer gegebenen Menge schwefliger Säure in Reaktion tretende Menge

	Versuch 11		Versuch 12	
Angewandt g FeS . . .	2,036		2,036	
Verbraucht g FeS . . .	1,660		2,036	
Angewandt g SO ₂ . . .	2,224		3,438	
Molverhältnis:				
der angewandten Subst.	2,0:3,0		2,0:4,65	
der verbrauchten Subst.	2,0:3,68		2,0:4,27	
Reaktionsdauer . . .	44 Min.		1 Std. 9 Min.	
Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	in % des Umsatzes	Millimol	in g
Schweflige Säure . . .	0,002	0,1	—	0,141
Bisulfit	—	—	—	0,058
Thiosulfat	1,006	58,6	15,7	0,937
Trithionat	0,230	13,4	2,4	0,311
Tetrathionat	0,200	11,6	1,6	0,523
Pentathionat	0,043	2,5	0,3	0,132
Elementar	0,283	16,5	8,8*)	0,333
Summe	1,763	102,7		2,435
Unmittelbar bestimmt	1,718	100,0		2,461
				100,0

*) Milliatome.

Schwefeleisen erhöht bzw. die bis zu dessen vollständigem Verbrauche erforderliche Menge der Säure vermindert, daß sie also die Löslichkeit des Schwefeleisens steigert. Der größeren dadurch in der Lösung auftretenden SH'-Konzentration entspricht vermehrte Bildung von Thiosulfat und verminderte von Trithionat. Dagegen ist die Menge der höheren Polythionate wenig verändert, nur das Verhältnis von Penta- zu Tetrathionat etwas zuungunsten des ersteren verschoben, da mit gesteigerter Temperatur der Abbau durch die Anionen der schwefligen Säure schneller verlaufen muß. Gesteigert ist bei Anwendung überschüssiger schwefliger Säure auch die Menge des freien Schwefels, was wieder nur eine Folge der größeren Löslichkeit des Schwefeleisens ist, und der Begünstigung des Auftretens von Schwefelwasserstoff zuzuschreiben sein dürfte.

Daß im übrigen die Temperatursteigerung von 30° den Reaktionsverlauf nur wenig beeinflußt, hat wohl darin seinen Grund, daß die meisten Vorgänge, vor allem die Primärvorgänge zwischen SH' und SO₃H' schon bei 20° mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, und daß da, wo diese etwas kleiner ist, wie beim Abbau der Polythionate, der Wirkung der Temperatursteigerung auf diese Vorgänge der Umstand entgegenarbeitet, daß das Gleichgewicht $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3'$ mit steigender Temperatur linksseitig verschoben wird.

b) Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinksulfid

Die Untersuchung des Verhaltens des Zinksulfids wurde darauf beschränkt, daß sie dessen Unterschied gegenüber Schwefeleisen bei der Einwirkung der schwefligen Säure zeigen sollte. Daher wurde hier bei Versuch 13 nur mit dem beim Schwefeleisen meist benutzten Verhältnis der zur Reaktion gebrachten Stoffe $ZnS:SO_2 = 2:3$ gearbeitet, wobei die angewandte Menge des Schwefelzinks der bei den Versuchen 4—12 benutzten Menge von 2,03 g Schwefeleisen äquivalent war, und auch das Lösungsvolumen, in dem das Sulfid aufgeschwemmt war, 100 cm³ betrug. Bei Versuch 14 wurde die Zuleitung des Schwefeldioxyds bis zur vollständigen Auflösung des Schwefelzinks fortgesetzt. Die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds war die bisher meist benutzte: 50 mg SO₂/Min. Die folgenden Versuche wurden wieder bei 20° ausgeführt.

	Versuch 13		Versuch 14	
Angewandt g ZnS . . .	2,254		2,254	
Verbraucht g ZnS . . .	1,053 ~ 46,8 %		2,254	
Angewandt g SO ₂ . . .	2,198		5,492	
Molverhältnis ZnS : SO ₂ :				
der angewandten Subst.	2,0 : 2,97		2,0 : 7,41	
der verbrauchten Subst.	2,0 : 6,23		2,0 : 6,33	
Reaktionsdauer . . .	45 Min.		1 Std. 42 Min.	
Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	in % des Umsatzes	Millimol	in g
Schweflige Säure . . .	0,025	1,7	0,8	0,402
Bisulfit	—	—	—	—
Thiosulfat	0,259	17,9	4,1	0,471
Trithionat	0,098	6,8	1,0	0,449
Tetrathionat	0,840	58,1	6,5	1,080
Pentathionat	0,210	14,5	1,3	0,718
Elementar	0,044	3,1	1,4 *)	0,263
Summe	1,476	102,1		3,384
Unmittelbar bestimmt	1,446	100,0		3,488
100,0				

*) Milliatome.

Diese Versuche sind mit den an Schwefeleisen ausgeführten Versuchen 9 und 4 unmittelbar vergleichbar. Sie lehren, daß der geringeren Löslichkeit des Schwefelzinks entsprechend, die auf eine gegebene Menge vom zugeleiteten Schwefeldioxyd in Reaktion getretene Menge an Schwefelzink sehr viel kleiner ist als die an Schwefeleisen, bzw. daß es eines weit größeren Überschusses an Schwefeldioxyd bedarf, um alles angewandte Schwefelzink zu lösen. Beim Schwefelzink treten in jedem Augenblick verhältnismäßig viel weniger S'' einer neu entstehenden Menge von schwefliger Säure ent-

gegen. Das bedeutet Steigerung der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration, entsprechend vermehrten Verbrauch von Thiosulfat und stärkeres Hervortreten der Pentathionatbildung. Solange daher noch, während das Sulfid sich löst, der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ein stärkeres Ansteigen verwehrt ist, können die Anionen der schwefligen Säure das Pentathionat verhältnismäßig schnell und weitgehend zu Tetrathionat abbauen. So ist dieses Salz bei Versuch 13 Hauptprodukt der Umsetzung. Je mehr aber freie schweflige Säure bestehen bleiben und damit die H⁺-Konzentration ansteigen kann, während die letzten Teile des Sulfids sich lösen, um so langsamer verläuft, wie frühere Erfahrungen gelehrt haben¹⁾, der Abbau von S₅O₆²⁻, um so mehr davon bleibt bestehen. Vermutlich ist auch die vermehrte Azidität der Lösung die Ursache davon, daß bei Versuch 14 die Menge freien Schwefels stark zugenommen hat, wohl durch den Vorgang H⁺ + S₂O₃²⁻ → HSO₃⁻ + S. Denn die beim Schwefeleisen für die Abscheidung des freien Schwefels als stark mitbestimmend angesehene Entstehung von Schwefelwasserstoff kann bei der langsamen Auflösung des Schwefelzinks diese Rolle nur in viel geringerem Maße spielen und spielt sie auch, wie die geringe Menge elementaren Schwefels zeigt, die bei Versuch 13 gefunden wurde. Das starke Überwiegen von SO₃H⁺ gegenüber SH⁺ und deren demgemäß rasche und glatte Umsetzung zu Thiosulfat und Trithionat kennzeichnet das Verhalten von Schwefelzink zu schwefliger Säure ebenso, wie die frühzeitig und stark einsetzende Umwandlung des Thiosulfats in Pentathionat. Dadurch nähert sich die Wechselwirkung von SH⁺ und SO₃H⁺ hier den in Gegenwart eines Überschusses an schwefliger Säure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit sich abspielenden Vorgängen.

Die Temperatursteigerung von 20° auf 50° ergab bei einem Versuch, der sonst ganz wie Versuch 13 durchgeführt wurde, fast ganz die gleichen Mengen der Reaktionsprodukte wie dieser. Deshalb kann auf deren nähere Angabe verzichtet werden. Die Löslichkeit des Schwefelzinks wird also durch die Temperatursteigerung im Verhältnis zu der des Schwefeldioxyds kaum gesteigert; vielleicht beruht dieser Unterschied gegenüber dem Schwefeleisen darauf, daß das durch Schwefelalkali bekanntlich in besonders feiner Verteilung abgeschiedene Schwefelzink bei erhöhter Temperatur seinen Verteilungsgrad vermindert.

¹⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 45.

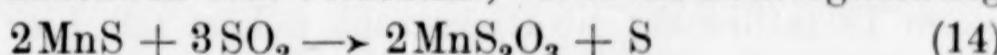
c) Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangansulfid

Für die Versuche wurde die durch Fällung einer Manganochloridlösung mit Schwefelnatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu erhaltende, gelbrosa gefärbte Form des Schwefelmangans benutzt. Davon wurde wieder eine mit etwa 2 g Schwefeleisen äquivalente Menge einerseits mit Schwefeldioxyd im Verhältnis $MnS:SO_2 \sim 2:3$, andererseits bis zur völligen Lösung behandelt. Die Ergebnisse der bei 20° ausgeführten Versuche sind die folgenden:

	Versuch 15			Versuch 16		
Angewandt g MnS . . .		2,012			2,012	
Verbraucht g MnS . . .		1,941 ~ 96,5 %			2,012	
Angewandt g SO ₂ . . .		2,303			2,380	
Molverhältnis MnS : SO ₂						
der angewandten Subst.		2 : 3,11			2 : 3,22	
der verbrauchten Subst.		2 : 3,23			2 : 3,18	
Reaktionsdauer . . .		45 Min.			48 Min.	
Im Reaktionsprodukte Schwefel als	in g	in % des Umsatzes	Millimol	in g	in % des Umsatzes	Millimol
Schweflige Säure . . .	—	—	—	0,013	0,7	0,4
Bisulfit	0,005	0,2	0,1	0,005	0,2	0,1
Sulfit	0,009	0,5	0,3	—	—	—
Thiosulfat	1,452	77,8	22,7	1,454	75,3	22,7
Trithionat	0,074	4,0	0,8	0,102	5,3	1,1
Elementar	0,352	18,9	11,0 *)	0,361	18,7	11,3 *)
Summe	1,891	101,4		1,934	100,1	
Unmittelbar bestimmt	1,865	100,0		1,932	100,0	

*) Milliatome.

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf das verhältnismäßig leicht lösliche Mangansulfid stehen die verbrauchten Mengen der beiden Stoffe nahezu in dem Verhältnis, wie es die Bruttogleichung



verlangt, und bei Anwendung einer diesem Verhältnis entsprechenden Menge an Schwefeldioxyd geht schon fast das ganze Mangansulfid in Lösung, so daß es nur noch eines kleinen Mehrverbrauchs an Schwefeldioxyd bedarf, um alles Mangansulfid umzusetzen. Unter den Reaktionsprodukten überwiegen Thiosulfat und freier Schwefel sehr stark, und beide stehen auch sehr nahe in dem der Gleichung (14) entsprechenden Mengenverhältnis. Daneben tritt nur in untergeordnetem Maße Trithionat auf, und die höheren Polythionate fehlen ganz, da bei dem schnellen Verbrauche der schwefligen Säure eine zur Pentathionatbildung ausreichende Wasserstoffionenkonzentration auch nicht vorübergehend lange genug bestehen bleiben kann. Dieser rasche Verbrauch der Wasserstoffionen erlaubt, daß von dem durch

die Vorgänge (12b) und (13) entstandenen Sulfit auch am Ende von Versuch 15 ein kleiner Teil noch übrig ist, während bei vollständiger Lösung des Mangansulfids der kleine Überschuß an schwefliger Säure naturgemäß kein Sulfit bestehen läßt.

Die Löslichkeit des Mangansulfids ist also groß genug, um mit schwefliger Säure eine Wechselwirkung zu erlauben, die der mit fertig gelöstem Alkalisulfid eintretenden nahezu gleich verläuft.

4. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

1. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf von ihr in Lösung überführbare Metallsulfide wie MnS , FeS und ZnS verläuft, wenn dazu Schwefeldioxyd in eine wäßrige Aufschwemmung eines dieser Sulfide eingeleitet wird, die schweflige Säure also langsam und stetig einer gegebenen Menge des Sulfids zugeführt wird, in verschiedener Weise, je nach der Löslichkeit der Sulfide im Wasser.

2. Die Löslichkeit der Sulfide bestimmt bei gegebener Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds das Konzentrationsverhältnis, in dem SH' , SO_3H' und H' einander gegenübertreten, und danach die bei dieser Wechselwirkung nach früheren Untersuchungen auftretenden Reaktionsprodukte.

3. Demgemäß gibt das löslichste der genannten Sulfide, das Mangansulfid, nahezu ausschließlich Thiosulfat und freien Schwefel, wie sie bei verhältnismäßig starkem Vorwiegen von SH' und geringster H' -Konzentration bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Alkalisulfidlösungen auch auftreten.

4. Das schwerst lösliche Sulfid, das Zinksulfid, liefert neben Thiosulfat überwiegend höhere Polythionate, Pentathionat und vor allem Tetrathionat; die Umsetzung nähert sich hier in ihrem Verlauf derjenigen, wie sie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure, also bei starkstem Überwiegen der H' -Konzentration und geringster SH' -Konzentration auftritt.

5. Ein mittleres Verhalten zeigt Schwefeleisen, das in seiner Löslichkeit zwischen den beiden anderen Sulfiden steht. Hier entsteht am Anfang der Umsetzung vorwiegend Thiosulfat und freier Schwefel und daneben stets Trithionat, wie sie auch bei Einwirken von SH' auf überschüssiges SO_3H' bei geringer H' -Konzentration entstehen.

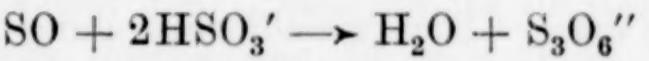
6. Erst im weiteren Verlaufe der fortschreitenden Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefeleisen entstehen hier die höheren Polythionate unter allmählichem Zurücktreten des Thiosulfats.

7. Diese Tatsache lehrt, daß die höheren Polythionate erst durch einen Folgevorgang aus den unmittelbaren Produkten der Umsetzung zwischen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ entstehen, und daß Thiosulfat dafür der Ausgangsstoff ist.

8. Dadurch wird die Auffassung gestützt, daß bei hinreichender Wasserstoffionenkonzentration das bei der Wechselwirkung von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ primär entstehende Zwischenprodukt SO aus Thiosulfat das Pentathionat nach



erzeugt, während zuerst, bevor $\text{S}_2\text{O}_3''$ sich genügend angereichert hat, nach



von den Polythionaten nur Trithionat, und zwar unmittelbar aus den Ausgangsstoffen, entstehen kann.

9. Je größer die in der Reaktionslösung jeweils verbleibende H' -Konzentration ist, bei um so kleinerer Thiosulfatkonzentration kann die Pentathionatbildung einsetzen, wie es bei der Umsetzung des Zinksulfids in der Tat der Fall ist.

10. Der verschiedenen Löslichkeit der Sulfide und den dabei auftretenden Reaktionsprodukten entspricht das Mengenverhältnis, in dem jedes der Metallsulfide mit Schwefeldioxyd sich umsetzt. Wird eine bestimmte, zum vollständigen Umsatz auch des löslichsten Sulfids noch nicht ganz ausreichende Menge Schwefeldioxyd mit der Geschwindigkeit von 50 mg SO_2 /Min. in eine Aufschwemmung von etwa 0,023 Gramm-Formelgewicht der Sulfide in 100 cm³ geleitet, so liegt bei 20° das Verhältnis $\text{MS}:\text{SO}_2$ für MnS bei etwa 2:3,2, für FeS bei etwa 2:4,2 und für ZnS bei etwa 2:6,2. Diese Verhältnisse steigen für das gleiche Sulfid nur wenig an, wenn das angewandte Schwefeldioxyd ausreicht, um das Sulfid zum Verschwinden zu bringen.

11. Wie die Erfahrung beim Schwefeleisen lehrt, verschiebt sich das Umsatzverhältnis etwas zugunsten des Sulfids, wenn die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds stark verlangsamt oder die Temperatur von 20° auf 50° gesteigert wird. Zugleich wird die Ausbeute an Thiosulfat etwas erhöht, die an den Polythionaten vermindert, weil durch beide Maßnahmen das wirksame Konzentrationsverhältnis von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ zugunsten von SH' etwas verschoben wird.

Dresden, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1931.

Die Wirkung von Schwefel auf das schmelzflüssige Gleichgewicht $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$

Von H. ZUR STRASSEN

Die Untersuchung der Reaktion $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$ ¹⁾ hatte ergeben, daß deren Gleichgewichtseinstellung das ideale Massenwirkungsgesetz befolgt, während sonst zur Beschreibung von Gleichgewichten zwischen Metallen und Salzen das komplizierte, von VAN LAAR und LORENZ²⁾ aufgestellte Massenwirkungsgesetz für kondensierte Systeme notwendig ist. Dieses Ergebnis ließ sich dadurch erklären, daß ein Gleichgewicht zwischen Metall und Silikat als ein sogenanntes „verschobenes Gleichgewicht“ anzusehen ist: Die eigentliche Reaktion geht zwischen Metall und Metalloxyd vor sich: $\text{Fe} + \text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeO}$, während die in der Oxydphase vorhandene Kieselsäure die Rolle eines „Verdünnungsmittels“ spielt (d. h. eines Stoffes, der sich nur in der einen Phase löst und mit den Komponenten der anderen Phase keine chemische Umsetzung eingeht). Das über die Wirkung derartiger Zusätze vorliegende Tatsachenmaterial läßt folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Ein Verdünnungsmittel bewirkt, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen, sowohl eine Verschiebung der Gleichgewichtseinstellung gegenüber der des unverdünnten Systems, wie auch eine Änderung im Charakter des Reaktionsgesetzes, indem sich dieses dem idealen MWG nähert. Bei dem „verdünnten“ System $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$ ist dieses Grenzgesetz schon erreicht.³⁾ Man sollte demnach erwarten, daß eine weitere Verdünnung dieses Systems durch Zusatz eines Stoffes zur Metallphase höchstens noch eine weitere Verschiebung des Gleichgewichts bedingen, aber den Charakter des MWG nicht mehr ändern würde.

¹⁾ H. ZUR STRASSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 209.

²⁾ R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927.

³⁾ Es sei hervorgehoben, daß durchweg bei 1—4 Mol Zusatz des Verdünnungsmittels zu einer Phase das ideale MWG bereits erreicht ist, wo also das System noch längst nicht als „verdünnt“ im Sinne einer „verdünnten Lösung“ bezeichnet werden kann.

Nun ist die von JANDER und ROTHSCHILD¹⁾ untersuchte Reaktion $\text{FeS} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiS} + \text{FeSiO}_3$ als ein derartiges in beiden Phasen verdünntes System aufzufassen (Oxydphase verdünnt durch 1 Mol SiO_2 , Metallphase durch 1 Mol S). Allein das von diesen Autoren gefundene Massenwirkungsgesetz weicht erheblich vom idealen ab; überdies ist auch die Gleichgewichtseinstellung ungewöhnlich stark gegen die des Systems ohne Schwefel verschoben.

Da es hiernach fraglich war, ob die Wirkung eines Schwefelzusatzes der eines metallischen Verdünnungsmittels gleichzusetzen sei, d. h. ein Gleichgewicht zwischen Sulfid und Silikat überhaupt als ein verdünntes Metall-Silikatgleichgewicht betrachtet werden könne, schien eine erneute Bearbeitung dieses Systems wünschenswert.

Die Gleichgewichtsuntersuchungen

Zunächst soll nur das eigentliche Problem, die Wirkung von Schwefelzusätzen auf die Lage der Gleichgewichtseinstellung $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$, behandelt werden; die sonstigen damit zusammenhängenden Fragen werden dann gesondert besprochen.

Die Versuchsmethodik ist die gleiche wie früher. Die metallischen und oxydischen Komponenten werden (im molaren Verhältnis 1 : 1), zusammen mit Schwefel (purissimum Merck) fein gepulvert und gemischt, in einen Pythagorastiegel gegeben, im Tammannofen unter Stickstoffzufuhr auf die Versuchstemperatur (etwa 1450° C) erhitzt und 20 Minuten lang geschmolzen. Während des Erhitzens wird der Schwefel zu Sulfid gebunden, bis auf einen kleinen Rest, der dampfförmig entweicht. Die Schmelze spritzt anfangs ein wenig und wird allmählich ruhig.

Das erstarrte Schmelzprodukt weist nicht drei Phasen auf, wie früher angenommen wurde, sondern nur zwei: Schlacke und metallisch-sulfidischen Regulus, dessen Homogenität stets durch mikroskopische Untersuchung des Gefüges kontrolliert wurde.²⁾ Die beiden Phasen sind sauber voneinander geschieden, aber der Regulus ist meist von einer festhaftenden Schlackenschicht umgeben, deren Entfernung ohne Verletzung des Regulus wegen dessen mit dem Schwefelgehalt zunehmender Sprödigkeit nicht möglich ist; daher lässt sich das genaue Gewicht des Regulus nicht angeben.

¹⁾ W. JANDER und K. ROTHSCHILD, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 129.

²⁾ Die Untersuchung des ternären Systems Fe-Ni-S (Teilgebiet Fe-Ni- Ni_3S_2 -FeS) durch R. VOGEL und W. TONN (Arch. Eisenhüttenw. 3 [1929/30], 769) hat vollständige Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustand ergeben.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration wurde in beiden Phasen Eisen und Nickel bestimmt, Nickel gravimetrisch mit Dimethylglyoxim, Eisen meist maßanalytisch mit Permanganat, nur geringe Mengen wurden als Oxyd gewogen.

Die gefundenen Prozentzahlen wurden auf Molprozente bzw. Molverhältnisse umgerechnet. Seien (Fe), (Ni) und (S) die Gewichtsprozente, dividiert durch das Molekulargewicht (Prozent S als Differenz aus den Werten von Fe und Ni berechnet), so ist Mol-% Fe = $\frac{(Fe) \cdot 100}{(Fe) + (Ni)}$ und Mol-% Ni = $\frac{(Ni) \cdot 100}{(Fe) + (Ni)}$, ohne Rücksicht auf die sonstige Zusammensetzung der Phase; der Schwefelgehalt des Regulus ist angegeben durch das molare Verhältnis des Schwefels zur Gesamtmenge Metall: Molverhältnis S = $\frac{(S)}{(Fe) + (Ni)}$. Besteünde die Metallphase nur aus Eisen und Schwefel, so würde Molverhältnis S direkt den Bruchteil des zu Sulfid gebundenen Metalls bedeuten; die Menge des gebundenen Nickels ist aber größer, als die Zahl Molverhältnis S angibt, denn das Erstausscheidungsprodukt aus der Schmelze ist Ni_3S_2 .¹⁾

Es wurden zwei Versuchsreihen angeführt, eine mit verschiedenen Schwefelzusätzen bei gleichbleibendem Verhältnis von Eisen und Nickel in der Einwage zur Ermittlung des Grades der Verschiebung, die andere gerade umgekehrt zur Feststellung des Charakters der Gleichgewichts isotherme.

Verschiebung des Gleichgewichts. Das Ergebnis der ersten Serie zeigt Tabelle 1.

Wir betrachten zunächst nur die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante (letzte Spalte) $C = \frac{Fe_{Me, Su} \cdot Ni_{Si}}{Ni_{Me, Su} \cdot Fe_{Si}}$ vom Schwefelgehalt des Regulus (2. Spalte).

Man erkennt trotz der starken Schwankungen zunächst einen kleinen Rückgang (bis 0,25 Mol S) und dann einen Anstieg des Wertes von C. Das Minimum wird wahrscheinlich durch andere Faktoren vorgetäuscht, wovon nachher noch die Rede sein soll, so daß man sagen kann: steigender Sulfidgehalt des Regulus erhöht die Gleichgewichtskonstante (bis auf etwa den doppelten Wert bei 1 Mol Schwefelgehalt), d. h. verringert den Edelkeitsunterschied zwischen Eisen und Nickel.

¹⁾ K. BORNEMANN, Metallurgie 5 (1908), 13; 7 (1910), 667.

Tabelle 1
Verschiebung des Gleichgewichts durch Schwefelzusatz

	Schwefel- zusatz ¹⁾ Molverh. S	Regulus		Schlacke Mol-% Ni	$C \cdot 10^3$
		Molverh. S	Mol-% Fe		
1.	—	—	9,24	4,73	5,18
2.	0,0625	0,0696	8,64	5,13	5,11
3.	0,125	0,126	7,93	5,07	4,57
4.	0,25	0,259	10,24	3,66	4,33
5.	0,50	0,475	11,60	3,50	4,76
6.	0,50	0,507	8,96	4,09	4,19
7. ²⁾	0,75	0,621	12,83	3,68	5,63
8.	0,75	0,660	12,64	4,21	6,33
9.	1,00	0,703	24,24	2,22	7,28
10. ³⁾	1,00	0,716	22,31	2,34	6,90
11. ⁴⁾	1,50	0,96	34,37	1,55	8,22

Dreiphasengleichgewicht. Um die Verschiebungswirkung an einem und demselben Versuch konstatieren zu können, wurde noch das Dreiphasengleichgewicht Metall–Sulfid–Silikat untersucht. Die hierzu nötige Trennung von Metall und Sulfid gelang nicht durch Änderung der Schlackenzusammensetzung, um deren Löslichkeit im Sulfid zu erhöhen⁵⁾ (Orthosilikat statt Metasilikat, Zugabe von Chromeisenstein $FeCr_2O_4$), dagegen führte die Zugabe von etwa 0,05 Mol Phosphor zu einer nickelarmen Schmelze (nickelreiche Gemische werden selbst in Gegenwart von etwa 0,1 Mol Phosphor nicht entmischt) zum Ziel:

	Mol-% Fe	Mol-% Ni	Mol- verh. S	Mol- verh. P ⁶⁾	C_{Metall}	C_{Sulfid}
Metallphase . .	89,35	10,65	0,081	0,0988		
Sulfidphase . .	91,25	8,75	0,655	0,0078	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
Silikatphase . .	99,93	0,07	—	—		

Die beiden Gleichgewichtskonstanten (Metall–Silikat und Sulfid–Silikat) zeigen einen deutlichen Unterschied, aber nicht ganz so stark, wie nach den Werten der Tabelle 1 anzunehmen wäre. Die durch Phosphor allein bewirkte Verschiebung konnte nicht gemessen werden, weil keine einwandfreien Schmelzen zu erzielen waren.

¹⁾ Die zugegebenen Mengen Schwefel sind um etwa 5% größer, als in der ersten Spalte angegeben, um dem Schwefelverlust durch nicht vollständige Bindung Rechnung zu tragen.

²⁾ Ausgangssubstanzen Ni und FeO , sonst Fe und NiO .

³⁾ Ausgangssubstanz FeS .

⁴⁾ Ausgangssubstanz $\frac{3}{4} FeS_2 + \frac{1}{4} Fe$.

⁵⁾ Ähnliche Beobachtungen bei R. VOGEL und W. TONN, I. c.

⁶⁾ Bestimmung mit Ammonmolybdat; Umrechnung auf Molverhältnis wie bei Schwefel.

Etwas stärker ist der Unterschied in der Verteilung von Eisen und Nickel auf Metall- und Sulfidphase bei den Meteoriten¹⁾:

	Mol-% Fe	Mol-% Ni	Molverh. S	Molverh. P
Metallphase (Nickeleisen) . . .	91,8	8,2	0,0007	0,0027
Sulfidphase (Troilit)	95,7	4,3	0,922	0,0084

Die Mischungslücke zwischen Metall und Sulfid ist bei meinem Versuch bei weitem nicht so ausgeprägt wie in den Meteoriten, wo Nickeleisen und Troilit fast quantitativ getrennt sind, aber viel größer, als in dem reinen System Eisen–Schwefel–Phosphor.²⁾ Zwar zeigt die Zusammensetzung zweier koexistierender Phasen

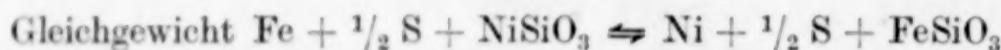
Metallphase 0,050 Mole S, 0,203 Mole P auf 1 Mol Fe

Sulfidphase 0,668 „ S, 0,020 „ P „ 1 „ Fe,

eine Entmischung von ähnlichem Umfang wie mein Versuch, aber bei der niedrigen Temperatur von 974° C; 500° höher dürfte die Mischungslücke erheblich kleiner sein.

Gleichgewichtsisotherme. Zur Aufnahme der vollständigen Gleichgewichtsisotherme wurde ein Schwefelzusatz von 0,5 Mol gewählt.

Tabelle 2



	Fe:Ni	Regulus Mol-% Fe	Schlacke Mol-% Ni	$C \cdot 10^3$
1.	1 : 3	0,32	36,48	1,84
2.	1 : 2	0,69	23,67	2,15
3. ³⁾	2 : 3	2,17	12,66	3,22
4.	1 : 1	8,96	4,09	4,19
5.	1 : 1	11,60	3,50	4,76
6.	2 : 1	34,11	0,90	4,71
7.	3 : 1	50,64	0,43	4,45
8.	5 : 1	65,66	0,25	4,88

Der Wert von C , der im unteren Teil der Tabelle (geringer Nickelgehalt in der Schlacke) konstant ist, fällt mit steigendem Nickelgehalt der Schlacke stark ab. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, daß dieser Abfall durch besondere Komplikationen bedingt ist, daher zumindest nicht als Beweis für die Ungültigkeit des idealen MWG angeführt werden kann. Soweit aber keine Komplikationen vorliegen, ist die Gültigkeit des idealen MWG bewiesen. Damit ist auch

¹⁾ I. und W. NODDACK, Naturw. 18 (1930), 757, Tabelle 3. Es ist auffällig, daß Phosphor hier in der Sulfidphase angereichert ist.

²⁾ R. VOGEL und O. DE VRIES, Arch. Eisenhüttenw. 4 (1930/31), 613.

³⁾ Ausgangssubstanzen Ni und FeO, sonst Fe und NiO.

die eingangs aufgeworfene Frage dahin entschieden, daß sich der in der Metallschmelze gelöste Schwefel in seiner Wirkung auf die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts wie ein metallischer Zusatz verhält.

Mit den vorliegenden Ergebnissen sind die Versuchsdaten von JANDER und ROTHSCHILD ganz unvereinbar. Zwar könnte man den dort beobachteten Gang der C-Konstanten auf die gleichen Komplikationen zurückführen, aber die Werte sind von einer ganz anderen Größenordnung, wie eine Gegenüberstellung zeigt:

	Einwaage	Regulus	Schlacke	<i>C</i>
	Fe : Ni	Molverh. S	Mol-% Fe	Mol-% Ni
Tabelle 2, Nr. 8	5 : 1	0,498	65,66	0,25 $4,88 \cdot 10^{-3}$
J. u. R., Tab. 12—13, Nr. 5	1,53 : 1	0,61	64,55	9,25 $1,86 \cdot 10^{-1}$

Bei den beiden verglichenen Versuchen ist das Konzentrationsverhältnis von Eisen und Nickel im Regulus das gleiche, in der Schlacke dagegen unterscheidet es sich um fast das Vierzigfache.

Das Eigentümliche an den Zahlen von JANDER und ROTHSCHILD ist, daß Einwage und Analysendaten überhaupt nicht zueinander passen. Bei der Verteilung einer gegebenen Menge von Eisen und Nickel auf eine Metall-Sulfid- und eine Silikatphase reichert sich das Nickel im Sulfid, das Eisen im Silikat an. Es muß also die Ungleichung gelten:

$$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \right)_{\text{Silikat}} > \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \right)_{\text{Einwaage}} > \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \right)_{\text{Sulfid}},$$

und zwar unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden Phasen. Wenn man aber aus den angegebenen Daten diese Quotienten bildet, so wird

$$\left(\frac{90,75}{9,25} \right)_{\text{Silikat}} > \left(\frac{1,53}{1} \right)_{\text{Einwaage}} < \left(\frac{64,55}{35,45} \right)_{\text{Sulfid}}.$$

Das Eisen müßte sich demnach in beiden Phasen anreichern, was offenbar widersinnig ist.

Beeinflussung des Gleichgewichts durch Nebenreaktionen

Bei dem Gleichgewicht $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$ ist der Austausch zwischen Metall- und Silikatphase praktisch die einzige stattfindende Reaktion; daher kommt das ideale MWG so klar zum Ausdruck. Die Anwesenheit von Schwefel in der Metallphase hat dagegen noch mehrere Nebenreaktionen zur Folge: Einmal wirkt Schwefel reduzierend auf das Silikat; das Ergebnis ist im wesentlichen eine Verschiebung des Mengenverhältnisses der beiden

Phasen. Zweitens besitzt die schwefelhaltige Metallschmelze ein Lösungsvermögen für Metalloxyd, wodurch eine weitgehende (wirkliche oder scheinbare) Änderung der Gleichgewichtseinstellung hervorgerufen wird.

Reaktion des Schwefels mit der Silikatphase. Schwefel ist kein indifferentes, an der Reaktion unbeteiligtes Verdünnungsmittel, denn er vermag sich mit dem Metalloxyd der Silikatphase umzusetzen: $S + 2(\text{Fe, Ni})\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2(\text{Fe, Ni})$. Die Reduktionswirkung ist daran zu erkennen, daß mit steigendem Schwefelzusatz die im Regulus tatsächlich vorhandene Schwefelmenge (Tabelle 1, 2. Spalte) hinter der Einwage (1. Spalte) zurückbleibt. Daß der Grund hierfür nicht in mangelnder Bindung des Schwefels während des Zusammenschmelzens liegt, zeigen die von fertigem Sulfid ausgehenden Versuche 10 und 11.

Durch die Reduktion braucht an sich die Gleichgewichtseinstellung nicht geändert zu werden; infolge der stärkeren Reduktion des NiO nimmt das Verhältnis Ni:Fe in der Schlacke ab, dafür das Verhältnis Fe:Ni im Regulus im gleichen Maße zu. An der Änderung der Konzentrationen der beiden Metalle ist in Tabelle 1 die zunehmende Reduktion sehr schön zu erkennen.

Eine nennenswerte Reduktion setzt, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, erst bei mehr als 0,5 Mol Schwefelzugabe ein. Nun besitzen die Nickel-Schwefelschmelzen mit höherem Schwefelgehalt, als der Verbindung Ni_3S_2 entspricht, beträchtliche Schwefeldampftensionen¹⁾, so daß die Reduktionswirkung der (im wesentlichen aus Nickelsulfid bestehenden) Schmelzen mit über 0,65 Mol Schwefelgehalt von freiem Schwefel herröhrt.

Aber auch eine Metallphase mit nur 0,5 Mol Schwefel auf 1 Mol Metall besitzt noch starke Reduktionswirkung, die sich allerdings nur gegenüber Schlacken mit hohem Nickelgehalt bemerkbar macht (Tabelle 2); denn bei Versuch Nr. 1 wären theoretisch etwa 50 Mol-% Ni in der Schlacke statt 36, bei Nr. 2 34% statt 26 zu erwarten. Hier ist möglicherweise noch der zu Sulfid gebundene Schwefel zur Reduktion fähig.

Störung des Gleichgewichts durch Löslichkeit von Oxyd im Regulus. Beim Auflösen eines Regulus, der mit einer nickelreichen Schlacke im Gleichgewicht gestanden hat, in konzentrierter Salpetersäure hinterbleibt ein schwarzer Rückstand von $\text{NiO} + \text{FeO}$ (unlöslich in Flußsäure, durch Abrauchen mit

¹⁾ K. BORNEMANN, I. c.

stellung machen, daß die Anwesenheit vom Oxyd im Regulus im wesentlichen durch den Gehalt der Schlacke an Nickeloxyd bedingt sein muß; denn die Löslichkeit ist nur merklich bei stärkerer Nickelkonzentration in der Schlacke ($2\frac{1}{2}\%$ bei 36 Mol-% Nickel), während in einem eisenreichen Regulus, dessen zugehörige Silikatphase sehr wenig Nickel enthält, kein Oxyd mit Sicherheit nachzuweisen ist.¹⁾ Wir können diese Feststellung auch so ausdrücken: NiO besitzt einen erheblich höheren Verteilungsquotienten zwischen Metall- und Silikatphase als FeO.

Diese Befund erlaubt uns, eine weitergehende Aussage über den Molekularzustand von geschmolzenem Eisen- und Nickelsilikat zu machen, als es früher bei der Untersuchung des Gleichgewichtes ohne Schwefel möglich war. Dort konnte der Schluß gezogen werden, daß nicht die Metasilikate, sondern höchstens kieselsäureärmere Verbindungen im Schmelzfluß existieren können. Jetzt folgt aus der Anwesenheit von Oxyd in der metallisch-sulfidischen Eisen-Nickelschmelze, daß zumindest das Nickelsilikat in der Schmelze weitgehend in NiO und SiO₂ dissoziiert ist. Ob dagegen Eisenorthosilikat (das einzige aus dem Schmelzdiagramm nachweisbare Eisen-silikat) oberhalb des Schmelzpunktes dissoziiert ist oder nicht, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, da auch in einer reinen Eisen-Eisensulfidschmelze eine Löslichkeit von FeO nicht eindeutig nachzuweisen war.

Welchen Einfluß die Löslichkeit des Oxyds im Regulus auf die Einstellung des Gleichgewichtes ausübt, sei an den vollständigen Daten des Versuches 1 (Tabelle 2) erläutert, bei dem die größte Oxydmenge (2,64 %) beobachtet wurde.

	Regulus		Schlacke
	Met.-sulf.	Oxydisch	
Mol-% Fe . . .	0,31	0,75	63,5
Mol-% Ni . . .	97,1	1,85	36,5

Überraschend ist der große Anteil von FeO an dem gelösten Oxyd. Die Verteilungsquotienten von FeO und NiO unterscheiden sich nur um das Vierfache, während wir einen erheblichen Unterschied, d. h. einen kleinen Anteil des FeO erwartet hätten.

Ferner ist, wie schon bei der Besprechung der Gleichgewichts- isotherme (Tabelle 2) hervorgehoben wurde, der für die eigentliche

¹⁾ Das negative Ergebnis der Prüfung auf FeO schließt das Vorhandensein kleiner Mengen nicht aus, da für deren Nachweis (mikroskopisch wie analytisch) die Bedingungen nicht so günstig liegen wie für den von NiO.

Schwefelsäure aufzuschließen). Im Schliffbild ist das Oxyd als dunkle Primärausscheidung sichtbar.

Ohne zunächst auf das Mengenverhältnis von NiO und FeO in dem gelösten Oxyd einzugehen, kann man die qualitative Festheterogene Reaktion (zwischen Schlacke und metallisch-sulfidischem Anteil des Regulus) geltende *C*-Wert¹⁾ zu niedrig:

$$\frac{\text{Fe}_{\text{Me, Su}} \cdot \text{Ni}_{\text{Si}}}{\text{Ni}_{\text{Me, Su}} \cdot \text{Fe}_{\text{Si}}} = C_{\text{het}} = \frac{0,31 \cdot 36,5}{97,1 \cdot 63,5} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ (statt etwa } 5 \cdot 10^{-3}).$$

Im folgenden soll versucht werden, eine Erklärung für diese Abweichung zu finden.

Die Gesamtmenge Eisen, die im Regulus enthalten ist (ohne Rücksicht auf metallischen, sulfidischen oder oxydischen Zustand) beträgt $0,31 + 0,75 = 1,06 \text{ Mol-}\%$, die Gesamtmenge Nickel $98,94 \text{ Mol-}\%$. Davon sind im ganzen $0,75 + 1,85 = 2,60 \text{ Mol-}\%$ als Oxyd vorhanden. Nach unseren Erwartungen hätte die Menge des FeO im Oxyd viel geringer als $0,75 \text{ Mol-}\%$ sein müssen. Nun läßt sich aber berechnen, wie groß der Anteil des FeO sein müßte unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtseinstellung ohne Löslichkeit von Oxyd im Regulus durch den gleichen *C*-Wert (rund $5 \cdot 10^{-3}$) dargestellt würde, wie bei den anderen Versuchen der Tabelle 2. Nach dieser Rechnung dürften in den $2,60 \text{ Mol-}\%$ gelösten Oxyds nur etwa $0,25 \text{ Mol-}\%$ FeO enthalten sein, was viel besser zu der obigen qualitativen Schlußfolgerung paßt, daß ein großer Unterschied zwischen den Löslichkeiten von NiO und FeO bestehen muß.

Die analytisch gefundene Zusammensetzung des gelösten Oxyds kann hiernach erst durch eine sekundäre Umsetzung von etwa $0,5 \text{ Mol-}\%$ in dem Sinne



hervorgerufen sein. Ob diese Reaktion bereits in der homogenen Metall-Sulfid-Oxydschmelze oder erst bei der Kristallisation vor sich geht und ob sie (im ersten Falle) zu einem Gleichgewicht führt, läßt sich nicht sagen. Der für die Reaktion $\text{Fe(S)} + \text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni(S)} + \text{FeO}$ zu berechnende *C*-Wert

$$\frac{\text{Fe}_{\text{Me, Su}} \cdot \text{Ni}_{\text{ox}}}{\text{Ni}_{\text{Me, Su}} \cdot \text{Fe}_{\text{ox}}} = C_{\text{hom}} = \frac{0,31 \cdot 1,85}{97,1 \cdot 0,75} = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

ist jedenfalls recht plausibel.

¹⁾ Dieser *C*-Wert ist nur eine Rechnungsgröße und darf nicht als „Gleichgewichtskonstante“ bezeichnet werden, da man nicht weiß, ob die analytisch ermittelte Zusammensetzung wirklich einem Gleichgewichtszustande entspricht.

Der zu kleine Wert von C_{het} erklärt sich dann dadurch, daß die Menge des als Metall oder Sulfid vorliegenden Eisens (die allein in C_{het} eingeht) infolge der sekundären Umsetzung auf weniger als die Hälfte der Gleichgewichtsmenge herabgesetzt ist.

Dieses Bild faßt nur die experimentellen Beobachtungen widerspruchsfrei zusammen, ohne eine wirkliche Deutung der Vorgänge zu geben; eine solche ist wegen einiger unbeweisbarer Annahmen, die dabei zu machen sind, nicht möglich. Daher soll auf die Frage nicht weiter eingegangen werden.

Es genügt uns, feststellen zu können: Auch wenn für die Gleichgewichtseinstellung einer heterogenen Reaktion, entsprechend den bisherigen experimentellen Erfahrungen, das ideale MWG zu erwarten wäre, treten Abweichungen davon auf, falls eine ungleiche Löslichkeit der Komponenten einer Phase in der anderen Phase besteht.¹⁾

Der Rückgang der Gleichgewichtskonstanten bei kleinen Schwefelzusätzen (Tabelle 1) dürfte ebenfalls der Oxydöslichkeit zuschreiben sein.

Eine nennenswerte Löslichkeit von Sulfid in der Silikatphase war nicht zu beobachten. Nach der mikroskopischen Untersuchung der Schlacke im Anschliff ist ihr Sulfidgehalt auf etwa 0,1 % zu schätzen. Der Einfluß einer derartig geringen Menge auf die Gleichgewichtseinstellung kann vernachlässigt werden.

Zusammenfassung

1. Die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$ erfährt durch Anwesenheit von Schwefel eine geringe Verschiebung in dem Sinne, daß der Edelkeitsunterschied zwischen Eisen und Nickel kleiner wird.

¹⁾ Herr Geh. Rat TAMMANN sprach in einer privaten Mitteilung die Vermutung aus, daß die von R. LORENZ und Mitarbeitern beobachteten Abweichungen vom idealen Massenwirkungsgesetz bei Gleichgewichten zwischen Metallen und Chloriden durch ungleiche Löslichkeit der Metalle in der Salzschmelze hervorgerufen sein könnten. Nun sind unter den untersuchten Systemen diejenigen, bei denen eine merkliche Bildung von Metallnebeln in der Salzphase zu verzeichnen ist (Pb, Cd, Chloride; Sn, Cd, Chloride) sicher zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme nicht gut geeignet. Immerhin ist zu beachten, daß es einige Systeme gibt (z. B. Sn, Pb, Chloride; Sn, Pb, Bromide; Zn, Cd, Chloride), die unsymmetrische Gleichgewichts isothermen ergeben, bei denen aber die obenerwähnten Komplikationen durch Pyrosolbildung nicht auftreten.

2. Soweit keine Komplikationen vorliegen, gehorcht das Gleichgewicht dem idealen Massenwirkungsgesetz. Ein Schwefelzusatz hat demnach keine andere Wirkung als ein metallisches Verdünnungsmittel.

3. Die vorliegenden Ergebnisse sind unvereinbar mit den Resultaten, die früher JANDER und ROTHSCHILD bei der Untersuchung der Reaktion $\text{FeS} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{NiS} + \text{FeSiO}_3$ erhalten haben.

4. Schwefel wirkt in Konzentrationen von mehr als 0,5 Mol auf 1 Mol Metall im Regulus stark reduzierend auf das Metalloxyd der Silikatphase. In der Konzentration von 0,5 Mol werden nur Schlacken mit hohem Gehalt an NiO noch merklich reduziert.

5. Die Metallsulfidschmelze besitzt ein beträchtliches Lösungsvermögen für NiO, ein weit geringeres für FeO. Durch die ungleiche Löslichkeit der Oxyde werden Sekundärreaktionen hervorgerufen, die in Schmelzen mit nickelreichen Schlacken Abweichungen vom idealen MWG bedingen.

6. Die Anwesenheit von Oxyd im Regulus zeigt, daß mindestens Nickelsilikat im Schmelzfluß in erheblichem Umfang in NiO und SiO_2 dissoziiert ist.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1931.

Über die spontane Kristallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lösungen

Von G. TAMMANN und H. ELSNER V. GRONOW

Mit 4 Figuren im Text

I. Die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Unterkühlung

Die Bildung eines Kristallisationszentrums in unterkühlten Flüssigkeiten kann nur in solchen Bezirken vor sich gehen, in denen die mittlere Energie der Moleküle abnorm klein ist. Denn sonst würde durch die frei werdende Schmelzwärme die Temperatur des Kristallisationszentrums über die des Schmelzpunktes steigen, wodurch dieses vernichtet würde. Wenn die Molekülzahl im Elementarkristall gleich der im Bezirk abnorm kleiner Energie ist, so muß die Unterkühlung mindestens $\Delta t_m = \frac{r}{c}$ betragen. Die Wahrscheinlichkeit der Bezirke besonders kleiner Energie wird mit der Unterkühlung stark wachsen.

N bezeichnet im Folgenden die Zahl der Moleküle in einem Bezirk, in dem ein Kristallisationszentrum entstehen kann, und n die in der Regel (nämlich für Unterkühlungen $\Delta t < \Delta t_m$) kleinere Zahl der Moleküle im Kristallisationszentrum. Je geringer nun die Unterkühlung ist, um so größer muß N sein, damit die bei der Bildung des Elementarkristalls freiwerdende Schmelzwärme von den übrigen Molekülen des Bezirkes aufgenommen werden kann, ohne daß dessen Temperatur über die des Schmelzpunktes steigt; da bei der Unterkühlung Δt_m $n = N$ ist, so gilt

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta t}{\Delta t_m}. \quad (1)$$

Mit abnehmender Unterkühlung muß also das Ereignis der Keimbildung deshalb immer seltener eintreten, weil es die Existenz von Bezirken mit größerem N fordert, und diese werden mit wachsendem N immer weniger wahrscheinlich. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß sich n oder N Moleküle zusammenfinden mit einer Energie, die um mindestens ΔE kleiner ist als die mittlere aller Moleküle, ist

$w_n = (w)^n$ oder $w_N = (w)^N$, wobei $w_N < w_n$ ist

$$\text{oder } \frac{\log w_n}{\log w_N} = \frac{n}{N}. \quad (2)$$

Bei direkter Proportionalität zwischen den Keimzahlen v (in gleichen Zeiten und gleichen Mengen) und den durch die Wahrscheinlichkeiten gegebenen Zahlen der für die Bildung eines Kernes günstigen Molekülanhäufungen gilt bei den Unterkühlungen Δt und Δt_m

$$\begin{aligned} b \cdot v_{\Delta t} &= w_N \\ b \cdot v_{\Delta t_m} &= w_n. \end{aligned} \quad (3)$$

Aus den Formeln (2), (3) und (1) erhält man

$$\log v_{\Delta t} = \frac{\Delta t_m}{\Delta t} \cdot \log (b \cdot v_{\Delta t_m}) - \log b. \quad (4)$$

Die Werte b und $b \cdot v_{\Delta t_m}$ ändern sich nicht für eine unveränderliche Masse und ein und dieselbe Zeit der Unterkühlung.

Das bei einer bestimmten Unterkühlung auftretende Maximum der Zahl der Kristallisationszentren erklärt sich in folgender Weise. Ein Molekül braucht zum Übergang vom isotropen in den anisotropen Zustand, in dem es ins Kristallisationszentrum übergeht, eine gewisse mittlere Zeit Δz , die mit sinkender Temperatur nach einer e -Funktion wächst. Die Anhäufungen von Molekülen abnorm kleiner Energien bestehen nur eine gewisse Zeit ΔZ , die ebenfalls nach einer e -Funktion mit abnehmender Temperatur zunimmt. Wenn $\Delta z > \Delta Z$ ist, so verschwindet die zur Bildung eines Keimes günstige Konstellation der Moleküle, schon bevor es zur Ausbildung des Keimes kommt. Bestehen dagegen die Molekülanhäufungen eine längere Zeit, als die zur Einordnung in den Gitterverband benötigte ($\Delta z < \Delta Z$), so wird die Zeitspanne des Anisotropwerdens auf die Kernzahl keinen Einfluß haben können.

Da die Werte Δz und ΔZ um ihre mittleren Beträge schwanken, so sinkt die Zahl der Keime bei der Unterkühlung, bei der $\Delta z = \Delta Z$ wird, nicht unvermittelt auf Null, sondern es bildet sich ein Maximum ihrer Zahl aus.

Die Prüfung der Formel (4) wurde früher an einer Kernzahlkurve des Piperin¹⁾ vorgenommen, für die bei verschiedenen Temperaturen nur je eine Zählung ausgeführt worden war. Da die Kernzahl bei ein und derselben Temperatur bekanntlich in gewissen Grenzen schwankt, so war es erwünscht, für jede Temperatur Mittel-

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 410.

werte zu erhalten und die Abhängigkeit dieser Mittelwerte von der Temperatur mit den Forderungen der Gleichung (4) zu vergleichen.

Piperonal

Das Piperonal wurde zu den Kernzählungen gewählt, weil bei ihm die Kernzahl von der Zahl der Aufschmelzungen unabhängig ist. Ein käufliches Präparat vom Schmelzpunkt 32—34° wurde durch dreifaches Umkristallisieren gereinigt, wobei der Schmelzpunkt auf 36,5° stieg. Das flüssige Piperonal wurde in ein s-förmig gebogenes Glasrohr mit einem lichten Durchmesser von 1 mm und der Wandstärke 0,1—0,06 mm eingeschmolzen. Vor jeder Unterkühlung wurde das Röhrchen je 2 Minuten lang in einem Bad von 50° gehalten, darauf je 20 Sekunden lang auf die Temperaturen der Tabelle 1 unterkühlt und schließlich wurden bei 32° die noch nicht sichtbaren Kerne entwickelt.

Die KG wächst mit der Unterkühlung bis 20° Unterkühlung linear auf den Wert 6,5 mm pro Minute an und hat dann von 16° bis 0° diesen Wert.

Bei Unterkühlungen bis zu 15° tritt immer nur ein und dieselbe Form von grobstrahligen halbdurchscheinenden Sphärolithen auf.

In der Tabelle 1 sind angegeben für zehn aufeinander folgende Aufschmelzungen die Kernzahlen bei verschiedenen Temperaturen und drei verschiedenen Mengen. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Kerne, die sich dem Anschein nach an Stellen des Röhrchens gebildet hatten, an denen schon zuvor ein Kern entstanden war.

Tabelle 1.

Piperonal, Schmelzpunkt 36,5°

	0,10 cm ³					0,21 cm ³					0,35 cm ³				
	30,5°	28,5°	26,5°	24,5°	21,5°	30,5°	28,5°	26,5°	24,5°	21,5°	30,5°	28,5°	26,5°	24,5°	
1	0	3	10	23	47	1	7	24	48	91	2	11	39	83	
2	1	5 (2)	11	27	51	2	10	29	46	98	4	14	40	82	
3	1 (1)	4 (2)	13 (3)	30	53	4	10	23	52	100	4	13	35	76	
4	1 (1)	3	12 (2)	29	49	1	8	27	58	101	3	13	42	76	
5	0	6 (1)	15 (3)	28	50	2	13 (1)	26	56	96	1	17	43	74	
6	1	5 (1)	15	28	52	4 (2)	12 (2)	30	53	97	2	16	41	78	
7	0	6 (1)	12	22	54	3 (1)	14 (2)	25	52	90	1	15	39	81	
8	0	5 (2)	14 (1)	26	54	3 (1)	11 (2)	27	53	94	2	12	42	84	
9	0	3	16	32	57	2	14 (1)	23	52	99	3	16	40	84	
10	2 (1)	5	17 (2)	29	53	3	13	23	55	104	3	14	45	80	
<i>z_m</i>	0,6	4,5	13,5	27,4	52	2,5	11,2	25,7	52,5	97	2,5	14,1	40,6	79,8	
<i>ε</i>	—	1,18	2,27	3,06	2,87	1,05	2,44	2,54	3,55	4,40	1,08	1,91	2,71	3,62	
<i>ε/Z_m</i>	—	0,26	0,17	0,11	0,06	0,42	0,22	0,10	0,07	0,05	0,43	0,14	0,07	0,05	

Wenn S die Summe der Quadrate der Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom Mittelwert, n die Anzahl der einzelnen Versuche bedeutet, so ist der mittlere Fehler: $\varepsilon = \sqrt{\frac{S}{n-1}}$.

Bezeichnet z_m das Mittel der 10 Kernzahlen, so muß der relative mittlere Fehler ε/z_m mit wachsender Kernzahl abnehmen, da die Bildung eines Kerns (Kristallisationszentrums) ein nicht notwendig eintretendes Ereignis ist.

Mit sinkender Temperatur wächst die Kernzahl sehr stark an, so daß bei 14° in 20 Sekunden schon etwa 300—500 Kerne entstehen. Durch Verkleinerung der Expositionszeit könnten die Zählungen noch zu größeren Unterkühlungen fortgesetzt werden, aber dann würde der Fehler in der Expositionszeit stark auf die Kernzahl wirken. Eine Zählung der Kerne bei sehr großer Kernzahl nach vollständiger Kristallisation der Schmelze ist nicht durchführbar, weil bei großen Kernzahlen die peripheren Kerne die zentralen verdecken. Nur bei kleinen Kernzahlen wäre dieses Verfahren anwendbar.

Bei der Prüfung der Gleichung (4) braucht man den Wert Δt_m gleich der Schmelzwärme durch die spezifische Wärme nicht genau zu kennen. Es genügt, für Δt_m den Wert von 100° anzunehmen und mit ihm aus den v_{At} -Werten die beiden Konstanten zu berechnen. Denn für Variationen von Δt_m kann die Konstante $\log b \cdot v_{At_m}$ immer so gewählt werden, daß sie den Beobachtungen genügt. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen und die mit den in den Tabellen angegebenen Konstanten berechneten Kernzahlen zu finden.

Tabelle 2

$$0,10 \text{ cm}^3. \quad \log b \cdot v_{A t_m} = -0,18.$$

$$\log b = -2,93$$

$\frac{\Delta t_m}{\Delta t}$	16,6	12,5	10,0	8,3	6,7	4,4
v gef.	0,6	4,5	13,5	27,4	52	120
v ber.	0,6	4,8	13,5	26,9	53,7	107
$0,21 \text{ cm}^3. \log b \cdot v_{\Delta t_m} = -0,17.$						
$\log b = -3,14$						
v gef.	2,5	11,2	25,7	52,5	97	220
v ber.	2,1	10,5	27,5	52,5	102	195
$0,25 \text{ cm}^3. \log b \cdot v_{\Delta t_m} = -0,18.$						
$\log b = -3,40$						
v gef.	2,5	14,1	40,6	79,8	178	480
v ber.	2,5	14,1	39,8	81,3	158	398

Die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte ist eine befriedigende.

Wenn die Sphärolithe sich unter 0° bilden, so sind sie feinstrahliger und daher weniger durchscheinend, erscheinen daher weißer. Ihr Schmelzpunkt und ihre KG. unterscheidet sich aber nicht von den grobstrahligen halbdurchscheinenden über 0° gebildeten Sphärolithen. Nur zweimal wurde bei 0° die Bildung eines Kerns beobachtet, der eine viel größere KG. besaß, nämlich 12,6 mm/Min., als die normale, die zwischen 0° und 20° 6,5 mm beträgt.

Bei schneller Unterkühlung auf -79° erstarren kleine Mengen Piperonal glasartig.

Piperin

Die Kernzahl des Piperins sinkt nach jeder Aufschmelzung desselben. Daher hat es nur einen Sinn, die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur für dieselbe Anzahl von vorangegangenen Aufschmelzungen anzugeben.

Das käufliche Piperin hatte einen Schmelzpunkt von 128° , durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf $129,0^\circ$. Je 1 cm^3 flüssiges Piperin wurde in Röhrchen von 4 mm Durchmesser, 9 cm Länge, 0,3 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Aufschmelztemperatur betrug $134-135^\circ$, die Expositionszeit 10 Stunden. Die Entwicklung der Kerne beanspruchte etwa 4 Minuten. Bei der Entwicklung der Kristallisationszentren bildete sich immer nur eine Art von Sphärolithen.

In der Tabelle 3 sind angegeben die gefundenen und die nach Formel (4) berechneten Kernzahlen nach einer Reihe von Aufschmelzungen. Man sieht, daß die Kernzahl mit jeder Aufschmelzung abnimmt, daß aber für dieselbe Anzahl von Aufschmelzungen die Formel (4) die Kernzahl in Abhängigkeit von $\Delta t_m / \Delta t$ wiedergibt.

Die Abnahme der Kernzahl mit der Zahl der Aufschmelzungen weist darauf hin, daß im Piperin bei 135° schon irgendeine Zersetzung vor sich geht. Auch die KG. nimmt mit der Zahl der Aufschmelzungen ab. Sie betrug nach der ersten Aufschmelzung 0,2 mm/Min., nach der sechsten 0,1 mm/Min. und nahm bei weiteren Aufschmelzungen noch weiter ab. Außerdem wurde die schwach grünlichgelbe Farbe des flüssigen Piperins mit der Zahl der Aufschmelzungen zitronengelb. Beim Piperonal dagegen ändert sich die Kernzahl mit der Zahl der Aufschmelzungen nicht, vielleicht infolge der niedrigen Aufschmelztemperatur (50°).

Tabelle 3
Piperin. Schmelzpunkt 129,0°. Kernzahlen ν in 1 cm³.

Zahl d. Aufschmelzungen	t^0 $\Delta t_m : \Delta t$	80°	78°	75,5°	74°	72°	$\log b \cdot \nu_{\Delta t_m}$	$\log b$
		2,04	1,96	1,87	1,82	1,75		
1	gef.	11	37	180	310	1200	- 7,0	- 15,32
	ber.	11	40	166	398	1100		
2	gef.	8	32	150	240	1000	- 6,8	- 14,90
	ber.	10	35	155	339	912		
3	gef.	8	29	128	206	940	- 6,7	- 14,63
	ber.	9	33	128	282	760		
4	gef.	6	28	120	215	780	- 6,7	- 14,56
	ber.	8	28	102	229	646		
5	gef.	7	21	111	174	580	- 6,7	- 14,50
	ber.	7	24	89	199	562		
6	gef.	3	17	103	125	510	- 6,7	- 14,40
	ber.	5	19	71	158	447		
7	gef.	2	11	87	110	450	- 7,0	- 14,83
	ber.	3	13	55	120	380		
8	gef.	2	8	63	103	370	- 7,5	- 15,70
	ber.	2	10	46	115	355		

Auch bei anderen Kohlenstoffverbindungen ist eine deutliche Abnahme der Kernzahl mit der Zahl der Aufschmelzungen festzustellen, wie z. B. beim Betol ($t_s = 95^{\circ}$).

Wenn sich in einem Molekülkomplex abnorm kleiner Energie, in dem sich ein Kristallisationszentrum bilden kann, ein fremdes Molekül befindet, so ist es verständlich, daß die Anwesenheit dieses fremden Moleküls die Gruppierung der anderen Moleküle zu einem Kristallisationszentrum behindern kann. Die seltener auftretende Erhöhung der Kernzahl durch Beimengungen könnte in manchen Fällen auf die Bildung einer neuen Molekülart großen Kristallisationsvermögens zurückgeführt werden.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß die aus der Theorie der Kernbildung sich ergebende Gleichung (4) durch die Erfahrung bestätigt wird.

Die spontane Kristallisation übersättigter Lösungen in Abhängigkeit von der Übersättigung

Bei der Kristallisation übersättigter Lösungen ist die KG. häufig recht beträchtlich. Daher kann man nicht wie in unterkühlten Schmelzen mit kleiner KG. die in einer bestimmten Zeit und in einem bestimmten Volumen entstehenden Kerne zählen, sondern muß sich darauf beschränken, die Zeit zu bestimmen, die bis zum Erscheinen des ersten Kerns verstreicht.

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen (30° , 40° , 60° , 80°) gesättigte Lösungen von Kaliumbichromat hergestellt und je 6 g

dieser Lösungen in Reagenzrohre gebracht, die darauf zugeschmolzen wurden. Diese Rohre wurden dann in einem gerührten Wasserbad um verschiedene Beträge Δt unter die Temperaturen der Sättigung unterkühlt, und nun wurden die Zeiten bestimmt, die bis zum Erscheinen des ersten Kerns verstrichen. Diese Zeiten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Für jede Unterkühlung Δt unter eine der vier Gleichgewichtstemperaturen 30° , 40° , 60° , 80° wurde in der Regel fünfmal die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns bestimmt. Diese Zeiten sind in der Tabelle nach ihrer Größe geordnet. Zum Schluß sind die Mittel aus den beobachteten Zeiten angegeben. In der Tabelle 4 sind ferner angegeben die den Unterkühlungen entsprechenden Übersättigungen, ausgedrückt in Gramm Bichromat auf 100 g Lösung. Diese Übersättigungen wurden der von anderen¹⁾ bereits festgestellten Löslichkeitskurve entnommen.

Tabelle 4

Zeiten in Minuten, die bis zum Erscheinen des ersten Kernes in 6 g Kaliumbichromatlösung verstreichen

Temp. der Sättigung	30°						40°					
	5°	7°	10°	$12,5^\circ$	14°	16°	2°	5°	7°	11°	14°	16°
Übersättig.	2,3	3,2	4,5	5,5	5,9	6,8	1,0	2,5	3,5	5,5	6,8	7,8
	180	15	12	9	2	1	60	35	18	2	2	1
	180	20	16	13	4	1	70	36	18	5	2	1
	200	45	17	14	10	2	130	60	27	8	3	1
	240	120	60	40	10	2	240	62	41	15	3,5	2
	—	200	85	64	17	—	400	75	56	27	5	2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32	5	2
Mittel	200	80	40	27	8,5	1,5	180	54	32	15	3	1,5
Temp. der Sättigung	60°						80°					
	3°	6°	8°	10°	12°	14°	$1,5^\circ$	3°	$5,5^\circ$	10°		
Übersättig.	1,6	3,3	4,4	5,5	6,5	7,6	0,8	1,6	3,0	5,5		
	23	8	5	5	1	1	33	7	9	3		
	31	10	8,5	6	7	1	34	7	9	4		
	50	11	9	6	9	2	138	40	27	5		
	146	17	19	13	11	5	220	77	29	10		
	170	95	60	36	20	6	290	83	51	19		
	—	—	—	—	—	—	—	84	—	—		
Mittel	84	30	20	13	10	3	145	49	25	8		

¹⁾ R. KREMERS, Pogg. Ann. **92** (1854), 499; I. KOPPEL u. R. BLUMENTHAL, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 263; M. LE BLANC u. W. SCHMANDT, Z. phys. Chem. **77** (1911), 623; FR. FLÖTTMANN, Z. analyt. Chem. **73** (1928), 21.

Stellt man die zu den verschiedenen Übersättigungen gehörigen Zeiten bis zum Erscheinen des ersten Kerns graphisch dar (Fig. 1), so sieht man, daß gleiche Übersättigungen nicht gleiche Zeiten bis zum Erscheinen des ersten Kerns bedingen. Vielmehr wachsen diese Zeiten mit abnehmender Temperatur der Sättigung an. Diese Regel würde auch für gleiche Unterkühlungen bestehen bleiben, besonders in dem Fall, wenn wie hier die Löslichkeitskurve durch eine Gerade dargestellt werden kann. Um aus den Übersättigungen der Fig. 1

die entsprechenden Unterkühlungen abzuleiten, sind jene mit 1,9 zu multiplizieren. Dadurch würde sich die Reihenfolge der Kurven für verschiedene Sättigungstemperaturen nicht ändern.

Mit wachsender Übersättigung oder wachsender Unterkühlung nimmt für jede Sättigungstemperatur der Lösung die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns ab. Das bedeutet, daß mit wachsender Übersättigung oder wachsender Unterkühlung die

Zahl der Keime in gleichen Zeiten zunimmt. Das würde den Erfahrungen über die spontane Kristallisation in unterkühlten Schmelzen entsprechen.

Bei den unterkühlten Schmelzen haben wir nur einen Gleichgewichtspunkt der Kristalle mit der Schmelze, den Schmelzpunkt. Die Kernzahlen gehorchen einer für jeden Stoff charakteristischen Funktion der Unterkühlung unter diesen Schmelzpunkt. Dagegen sind alle Punkte der Löslichkeitskurve solche Gleichgewichtspunkte, und für jeden dieser Punkte besteht eine andere Funktion der Kernzahl in Abhängigkeit von der Unterkühlung.

Aus folgendem Grunde sollte in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns mit zunehmender Sättigungstemperatur für gleiche Übersättigungen kleiner werden. Die Zeitdauer Δz des Anisotropwerdens eines Moleküls wird mit sinkender Temperatur ähnlich wie in den unterkühlten Schmelzen zunehmen. Gleichzeitig werden aber die zur Bildung eines Keims notwendigen Anhäufungen von Molekülen abnorm kleiner Energie bei höherer Sättigungstemperatur wegen der lebhafteren Wärmebewegung der Moleküle in der Lösung nur eine kleinere Zeit ΔZ be-

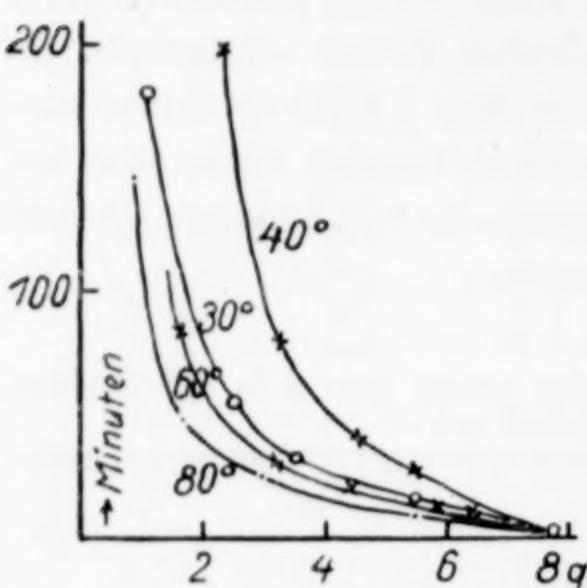


Fig. 1

stehen können. Nimmt aber Δz im Mittel mit wachsender Temperatur stärker ab als ΔZ , so wird mit wachsender Sättigungstemperatur die zur Bildung eines Kerns günstige Konstellation längere Zeit bestehen bleiben, und daher wird die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns mit wachsender Sättigungstemperatur abnehmen.

Die durch Reiben erzwungene Kristallisation übersättigter Lösungen

Die Ausscheidung von Kriställchen aus übersättigten Weinsteinlösungen lässt oft lange auf sich warten. Reibt man aber die Wand des Gefäßes, in dem sich die Lösung befindet, mit einem Glasstab, so scheiden sich Kriställchen an den Stellen, über die der Glasstab gefahren ist, aus. W. OSTWALD¹⁾ hat diese Erscheinung auf die Verteilung von Bruchstücken noch nicht sichtbarer Kriställchen auf der Spur des reibenden Stabes zurückgeführt. Durch das Anwachsen dieser unsichtbaren Teilchen tritt die Spur des Stabes nach einiger Zeit deutlich hervor. Diese Deutung trifft jedenfalls in vielen Fällen zu. Es entsteht aber die Frage, ob immer die Begünstigung kristalliner Ausscheidung durch Reiben in dieser Weise gedeutet werden kann, oder ob es auch Fälle gibt, in denen das Reiben einer Glaswand mit einem Glasstabe die Bildung von Kristallisationszentren begünstigt. Um diese Frage zu entscheiden, wurden übersättigte Lösungen solcher Stoffe gewählt, in denen die sich bildenden Kristalle schnell wachsen, mit einer linearen Geschwindigkeit von mindestens 1 cm/Min. In solchen Fällen erkennt man schon eine Sekunde nach dem Reiben die sich ausscheidenden Kriställchen mit unbewaffnetem Auge. Hierbei kann man eine Impfwirkung von Kristalltrümmern, die am Reibstab oder an der Gefäßwand haften, in folgender Weise ausschließen. In die ungesättigte erhitzte Lösung wird das Reibstäbchen, ein Glasstab von 2 mm Durchmesser, eingeführt, und der untere Teil des Probierglases in Wasser von bestimmter Temperatur gebracht, wodurch der untere Teil der Lösung übersättigt wird, der obere aber noch ungesättigt ist. Darauf reibt man mit dem Glasstab am unteren Teil der Wand des Probierglases. Wenn sich hierbei Kriställchen ausscheiden, so kann wohl nur das Reiben die Bildung der Kristallisationszentren bewirkt haben.

Für die Lösungen folgender Stoffe in Wasser sind angegeben die Temperaturen der Sättigung ihrer Lösungen, die Unterkühlungen Δt , bei denen durch Reiben innerhalb von 5 Sekunden die Kristallisation

¹⁾ W. OSTWALD, Chemie II, 2. Verwandtschaftslehre, I. Teil, S. 710ff.

herbeigeführt werden konnte und die Temperaturen, bei denen die spontane Kristallisation nach etwa 1 Minute eintritt.

Tabelle 5

	Temperatur der Sättigung in °C	Δt in °C	Temp. d. spontanen Kristallisation in °C
Natriumnitrat	50	5	42
Kalumbichromat	30	12	18
Nickelsulfat	50	14	30
Kaliumjodid	40	5	32
Hydrochinon	40	2	37
Brenzkatechin	40	5	33
Oxalsäure	30 u. 40	2	27 u. 37
Weinstein	30	10	18
Trinitrokresol	50	12	30

Bei den Lösungen der aufgezählten Stoffe ist eine deutliche Erhöhung des spontanen Kristallisierungsvermögens durch Reiben der Glaswand festgestellt. Es muß aber betont werden, daß in den übersättigten Lösungen von 56 Stoffen die Kristallisation ihrer übersättigten Lösungen durch Reiben nicht begünstigt wurde. Von diesen Stoffen seien folgende genannt: Natriumthiosulfat, Kupfersulfat, Ammoniumchlorid, Bromkalium, Resorcin, Pikrinsäure.

Auf eine Erniedrigung der Löslichkeit durch Steigerung des Druckes beim Reiben kann die Begünstigung der Kernbildung durch Reiben nicht zurückgeführt werden. Denn für die folgenden drei Salze, bei denen das Reiben die Kernbildung begünstigt, wird durch Druck die Löslichkeit nicht erniedrigt, sondern sogar erhöht.

Für die Änderung der molaren Löslichkeit s mit dem Druck und der Temperatur gilt die Beziehung¹⁾

$$\frac{ds}{dp} = \frac{\Delta V_s}{L_s} \cdot T \cdot \frac{ds}{dt},$$

wo ΔV_s die Volumenverminderung in Kubikzentimeter bei Auflösung von 1 Mol Salz in einer sehr großen Menge gesättigter Lösung ist und L_s die entsprechende Lösungswärme in mechanischem Maß, d. h. die in kcal ausgedrückte Lösungswärme ist noch mit 42700 cm/kg zu multiplizieren. Für das Verhältnis von Druck- und Temperaturwirkung auf die Konzentration der gesättigten Lösung

$$\frac{ds}{dp} : \frac{ds}{dt} = \frac{\Delta V_s}{L_s} \cdot T$$

erhält man die in der Tabelle angegebenen Werte.

¹⁾ E. v. STACKELBERG, Z. phys. Chem. **20** (1896), 340.

	Temp. d. Sättigung	ΔV_s	T	L_s in kcal	$\frac{ds}{dp} : \frac{ds}{dt}$
Kaliumbichromat	30°	6,9	300	16,7	0,0029
Kaliumjodid	40°	2,7	310	5	0,0039
Natriumnitrat	50°	2,8	320	5	0,0042

Eine Druckerhöhung von 1 kg/cm² erhöht die Löslichkeit nur wie eine Temperaturerhöhung von 0,003° bis 0,004°. Man darf also erwarten, daß beim Reiben die Unterkühlung durch Druckerhöhung um höchstens 1° vermindert werden wird.

Einen Grund für das Ansteigen der Kernzahl durch Reiben darf man wohl in der Begünstigung des Anisotropwerdens der Moleküle durch Reiben erblicken. Wird durch Reiben die zum Anisotropwerden eines Moleküls notwendige Zeit Δz verkürzt, während ΔZ , die Zeit des Bestehens einer für die Bildung eines Kristallisationszentrums günstigen Konstellation der Moleküle, sich nicht wesentlich ändert, so muß die Kernzahl ansteigen.

Zur Erklärung der durch Reiben bewirkten Erhöhung der Kernzahl könnte auch herangezogen werden die erhebliche mechanische Beanspruchung einzelner Moleküle beim Reiben. Man weiß von der Kaltbearbeitung her, daß mechanische Beanspruchung die Atomhülle selbst verändern kann, erkenntlich an der durch Kaltbearbeitung gelegentlich bewirkten Farbänderung. Käme diesen durch Beanspruchung veränderten Molekülen eine größere Vorliebe zur Einordnung in den Gitterverband zu, so wäre damit die Erhöhung der Kernzahl durch Reiben verständlich gemacht.

Gegen diese Auffassung ließe sich der Einwand erheben, daß die beim Reiben beanspruchten Moleküle in der wäßrigen Lösung sofort nach Aufhören der Druckwirkung in den Normalzustand zurückkehren und daß daher eine Vergrößerung der Kernzahl durch diese „Kaltbearbeitung“ sehr unwahrscheinlich ist. Demgegenüber lehrt aber die Erfahrung, daß auch in Lösungen Moleküle eine größere Energie, erkenntlich an höherer Reaktionsfähigkeit, beibehalten können.

Lösungen von As₂O₃-Glas und von oktaedrischen As₂O₃-Kristallen reduzieren eine Goldchloridlösung mit verschiedener Geschwindigkeit.¹⁾ Lösungen, aus diesen Kristallen hergestellt, mit 1 g As₂O₃ im Liter, bedürfen zur Erzielung gleicher Trübung in ihrer Mischung mit einer AuCl₃-Lösung der fünffachen Zeit (90 statt 18 Sekunden), wie die Lösung aus Glas gleicher Konzentration. Die höhere Reaktionsfähigkeit der aus Glas hergestellten Lösung kann durch Kochen auf die

¹⁾ E. JENCKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 314.

geringere der gelösten Kristalle herabgedrückt werden. Bei Zimmer-temperatur hält sich jedoch die erhöhte Reaktionsfähigkeit längere Zeit.

Ferner ist bekannt¹⁾, daß die Kernzahl im unterkühlten Piperonal mit der Zeit, während der die Schmelze auf eine Temperatur über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, abnimmt, und daß mit steigender Temperatur dieser Erhitzungen die Kernzahl abnimmt. Hieraus folgt, daß Moleküle, die die Fähigkeit zur Kernbildung haben, sich in Schmelzen auch oberhalb des Schmelzpunktes längere Zeit halten können.

Daher besteht die Möglichkeit, daß den beim Reiben durch immerhin beträchtliche lokale Drucke beanspruchten Molekülen eine größere Neigung zur Einordnung in das Gitter zukommt, oder daß die durch Reiben der Glaswand hervorgerufene Anisotropie, nachweisbar durch den Dichroismus eines auf ihr erzeugten Methylenblauspiegels, die Entstehung von Kristallisationszentren begünstigt.

Die Impffähigkeit kleinstter Kristallfragmente

W. OSTWALD²⁾ suchte die Frage zu entscheiden, bis zu welcher Größe Kristallfragmente noch Impffähigkeit besitzen. Er verrieb die zu untersuchenden Kristalle mit Milchzucker oder Quarzmehl, verdünnte unter Weiterverreibung die Mischung sukzessive mit der neunfachen Menge dieser Stoffe und prüfte gleiche Mengen, 0,2 mg, der einzelnen Mischungen auf ihre Impffähigkeit.

W. OSTWALD's Resultate sind in folgender Zusammenstellung wiedergegeben.

	Verrieben mit	Verreibung der Nr.	
		Noch wirks.	nicht mehr wirks.
1. Chromalaun	Milchzucker	8	10
2. Seignettesalz	nicht angegeben	9	11
3. Natriumchlorat	Quarzmehl	5	6
4. Salol	Quarzmehl oder Milchzucker	5	6
5. Natriumthiosulfat	Quarzmehl	8	10
6. Borax	Quarzmehl	7	8

Aus diesen Versuchen zog W. OSTWALD den Schluß, daß Kristallfragmente unter einer gewissen Größe die Impffähigkeit verlieren. Dieser Schluß wäre nur richtig, wenn die von W. OSTWALD stillschweigend gemachte Voraussetzung zutrifft, daß die Kristallfragmente des auf seine Impfwirkung zu untersuchenden Stoffes gleichmäßig in dem Gemenge verteilt sind. Diese Annahme trifft aber nicht zu, denn die Verteilung der fraglichen Kristallfragmente ist nicht eine

¹⁾ P. OTHMER, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 209.

²⁾ W. OSTWALD, Chemie II, 2, S. 710ff.

gleichmäßige, sondern sie entspricht der statistischen Verteilung, wovon man sich überzeugen kann, wenn man weiße und schwarze Perlen miteinander mischt.

An einzelnen Stellen häufen sich also die Kristallfragmente, an anderen sind sie viel seltener vorhanden, als der gleichmäßigen Verteilung entsprechen würde.

Die Resultate der Versuche von W. OSTWALD sind daher in ganz anderer Weise zu deuten. Aus ihnen läßt sich nur die mittlere Größe der Kristallfragmente in den Verreibungen ableiten, bei denen die Impfwirkung verschwindet. Wenn die Größe der impfenden Kristalle und die des neutralen Verdünnungsmittels gleich sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß man aus der ersten Verreibung von 1 g ein impfendes Kriställchen herausgreift und nicht ein wirkungsloses $W = \frac{1}{10}$ und aus der k -ten Verreibung $W = \left(\frac{1}{10}\right)^k$. Mit der Zahl n der Körnchen pro 1 g wächst diese Wahrscheinlichkeit und ebenfalls mit der Menge m in Gramm, die zur Impfprobe benutzt wird. Hieraus folgt

$$W = \left(\frac{1}{10}\right)^k \cdot m \cdot n.$$

Durch die Impfversuche von W. OSTWALD sind k und m für die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ bekannt. Die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ liegt zwischen den Verreibungen, bei denen noch eine Impfwirkung festgestellt werden konnte, und denen, bei denen sie aufhörte. Setzt man in die obige Gleichung $W = \frac{1}{2}$, $m = 0,0002$ g, und für k den gefundenen Wert, so ergeben sich für die Teilchenzahl n , das Gewicht der Teilchen $1/n$ g und die Zahl der Moleküle im Teilchen N folgende Zahlen:

	Mol.-Gew.	$1/n$ g	n	N
1. Chromalaun	500	$4 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$0,5 \cdot 10^9$
2. Seignettesalz	210	$4 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^8$
3. Natriumchlorat . . .	106	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^{12}$
4. Salol	214	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^{12}$
5. Natriumthiosulfat . .	248	$4 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$9,8 \cdot 10^8$
6. Borax	382	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^{10}$

Beim Salol könnte die scheinbare Teilchengröße durch Verdampfen erhöht worden sein.

Das Resultat von W. OSTWALD, daß Teilchen mit etwa 10^8 bis 10^{12} Molekülen nicht mehr impfend wirken, widerspricht den Erfahrungen über das Wachsen von Goldteilchen mit wenigen Atomen Kantenlänge. Nach Hinzufügen einer Keimlösung, die ultramikroskopisch unsichtbare Goldteilchen enthält, zu einem goldhaltigen Reduktions-

gemisch beobachtet man das Anwachsen der amikroskopischer Teilchen von etwa 7 Atomen bis zu mehr als 25 Atomen Durchmesser. Ultramikroskopisch sichtbar werden Teilchen mit einem Durchmesser von 25 Atomen. Daraus, daß in der zugesetzten Keimlösung, deren Keimzahl durch den osmotischen Druck bestimmt war, genau so viel Teilchen enthalten waren, wie später durch ultramikroskopische Auszählung gefundene grobe Teilchen, folgt, daß die groben Teilchen entstanden waren durch echtes Kristallwachstum und nicht durch Vereinigung vieler kleiner Goldteilchen zu größeren.¹⁾ Man muß also noch Kristallfragmenten Impffähigkeit zuschreiben, die 10⁷ mal weniger Atome bzw. Moleküle enthalten, als die, von denen W. Ostwald glaubte, daß sie nicht mehr impfend wirken.

Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes können sich Kristallisationszentren in den Schmelzen nicht halten

Es ist bekannt, daß die Kernzahl bei gleichen Unterkühlungen nach gleichen Zeiten um so geringer wird, je länger und höher zuvor über den Schmelzpunkt erhitzt wurde.²⁾ Diese Erfahrung darf aber nicht dahin gedeutet werden, daß sich in der Schmelze oberhalb der Temperatur ihres Schmelzpunktes Kristallisationszentren erhalten haben. Denn es ist bekannt, daß bei Unterkühlungen, bei denen die lineare KG. schon merkliche Werte hat, Kristallisationszentren erst nach langen Zeiten erscheinen können. Würden sich Kristallisationszentren auch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erhalten, so müßten sie bei jenen Unterkühlungen bald sichtbar werden. Außerdem wäre zu erwarten, daß, wenn die Kristallisationszentren auch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes in der Schmelze bestehen könnten, die Zahl der Kristallisationszentren bei geringen Unterkühlungen nicht in so geringer Zahl und mit so großen Schwankungen auftreten, wie es in der Tat der Fall ist.

Hält man eine Schmelze von Piperonal ($t_s = 36,5^\circ$) nur 2 Minuten lang 2° oberhalb des Schmelzpunktes, so entsteht auch in 15 Minuten bei einer Unterkühlung von 3° noch kein sichtbarer Kern, während die KG. 1,5 mm pro Minute beträgt.

Trägt man die Kernzahlen in Abhängigkeit von der Zeit der Unterkühlung graphisch auf, so dürften diese Kurven nicht durch den Nullpunkt der Zeit gehen, wenn oberhalb des Schmelzpunktes

¹⁾ P. A. THIESSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 110.

²⁾ P. OTHMER, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 209.

noch Kristallisationszentren vorhanden wären. Sie müßten dann bei einer bestimmten Kernzahl die Achse der Kernzahlen schneiden.

In $0,35 \text{ cm}^3$ Piperonal vom Schmelzpunkt $36,5^\circ$ wurden bei $30,5^\circ$ für fünf verschiedene Unterkühlungszeiten die in der Tabelle angegebenen Kernzahlen gezählt.

Expositionszeit in Sek.	20	40	60	90	120
	2	7	17	14	20
	4	3	11	18	22
	4	3	11	19	25
	3	4	8	13	18
	1	5	7	16	18
	2	5	10	16	17
	1	5	12	18	21
	2	6	14	15	22
	3	11	11	15	20
	3	8	10	17	17
Mittel	2,5	5,7	11,1	16,1	20

In Fig. 2 sind ihre Mittel in Abhängigkeit von den Unterkühlungszeiten dargestellt. Man sieht, daß diese Kurve durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Würden sich Kristallisationszentren noch oberhalb des Schmelzpunktes gehalten haben, so müßte die Kurve bei einem bestimmten Wert die Achse der Kernzahlen schneiden.

Man darf also nicht annehmen, daß in den Schmelzen oberhalb ihres Schmelzpunktes noch Kristallisationszentren bestehen können, sondern man ist zu der Annahme gezwungen, daß ein Teil der Moleküle nach dem Aufschmelzen in einem Zustande verbleibt, der ihm die Einordnung in das Gitter erleichtert.

Die Kristallisationswärme besteht aus drei Gliedern, dem der inneren Arbeit, die zur Herstellung des kleineren Volumens der Kristalle aus der Flüssigkeit notwendig ist, der potentiellen Energie, die beim Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand frei wird, und einer Wärme, die von den Molekülen abgegeben wird, indem sie aus der Schmelze in das Raumgitter übergehen, wobei sie anisotrop werden.¹⁾ Die nach dem Aufschmelzen noch vorhandenen



Fig. 2. Piperonal

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. **85** (1913), 273.

anisotropen Moleküle sind besonders befähigt, Kristallisationszentren zu bilden.

Über periodische Änderungen in der Struktur von Sphärolithen

Sphärolithe, die in unterkühlten Schmelzen wachsen, bestehen aus radial angeordneten Nadeln, die sich nach der Peripherie hin verdicken. Mit wachsender Unterkühlung werden diese Nadeln dünner und der Sphärolith daher weniger durchsichtig. Läßt man den Sphärolith in einer dünnen Schicht der Schmelze bei verschiedenen Unterkühlungen wachsen, so entstehen dadurch Ringe; die undurchsichtigeren sind bei tieferen Temperaturen gewachsen als die durchsichtigeren. Fig. 3 gibt zwei Sphärolithe, bestehend aus Vanillin ($t_s = 81^\circ$) wieder, die bei 50° entstanden waren. Darauf wurde das Präparat auf 20° abgekühlt, wobei sich im Laufe einiger Stunden die



Fig. 3



Fig. 4.

undurchsichtige Schicht gebildet hat. Nach dem Erwärmen auf 50° bildete sich darauf die äußere durchsichtige Schicht.

Fig. 4 gibt die Struktur von Sphärolithen aus Betol ($t_s = 93^\circ$) wieder. Bei 40° hatten sich die inneren dunkel erscheinenden Kerne gebildet. Darauf wurde das Präparat auf 80° erwärmt; im Lauf von 15 Sekunden bildete sich der durchsichtige Ring. Darauf wurde auf 20° abgeschreckt, und bei dieser Temperatur bildete sich in 2 Minuten der schmale, dunkle Ring. Beim zweimaligen Wiederholen der Erwärmung auf 80° und Abschrecken auf 20° bildeten sich noch zwei durchsichtige und zwei dunkle Ringe. Man kann also den Sphärolithen ansehen, ob sie sich bei unveränderlicher Temperatur oder bei schwankender Temperatur gebildet haben. Mit wachsender Unterkühlung nimmt der maximale Vektor der KG. weniger schnell ab, als der zu ihm senkrechte. Däher werden mit wachsender Unterkühlung die Kristallnadeln dünner.

Ähnliche aus klaren und weniger durchsichtigen Schichten bestehende Gebilde sind an Hagelkörnern beobachtet.¹⁾ Wahrscheinlich sind diese Schichten dadurch entstanden, daß die Hagelkörner Luftsichten verschiedener Übersättigung an Wasserdampf durchfielen.

Bei der Entglasung von natürlichen oder künstlichen sauren Silikatgläsern ist die Bildung von Sphärolithen nicht selten beobachtet worden, und auch hier tritt zuweilen eine schalige Struktur des Sphärolithen auf, die auf eine Änderung der Temperatur der Schmelze oder eine Änderung in ihrer Zusammensetzung an der Kristallisationsgrenze zurückgeführt werden kann.

¹⁾ J. v. HANN, Meteorologie, 2. Aufl., 1906, S. 522.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1931.

Oxydhydrate und aktive Oxyde XLVI¹⁾

Das System Wismut(III)oxyd/Wasser

Von GUSTAV F. HÜTTIG, TAKUJI TSUJI und BÈLA STEINER

Mit 2 Figuren im Text

Inhaltsangabe: 1. Es werden für zehn verschiedene Präparate des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ die genauen Herstellungsbedingungen mitgeteilt. Im Gegensatz zu vielen anderen Vorschriften der Literatur liefert die Darstellungsmethode von CORFIELD und WOODWARD nahezu elektrolytfreie Präparate. Der Wassergehalt des über 40%iger Schwefelsäure getrockneten Präparates entsprach der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. 2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) zweier Präparate werden tabellarisch (mit Farbangaben) und bildlich mitgeteilt. 3. Es werden die Debyeogramme (Kupferstrahlung) von 8 Präparaten, deren Wassergehalt in den Grenzen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,24$ bis $0,00\text{H}_2\text{O}$ variiert ist, ferner dasjenige eines basischen Wismutchlorids wiedergegeben. 4. Es wird auf die Existenz einer Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit eigenem individuellen Kristallgitter geschlossen. Die Entwässerungsprodukte enthalten im ganzen Entwässerungsbereich stets ein Gemenge zweier Phasen, von denen der einen das Kristallgitter dieses Trihydrates, der anderen dasjenige des kristallisierten wasserfreien Wismut(III)oxydes zukommt. Eine gewisse Veränderlichkeit in der analytischen Zusammensetzung dieser Phasen während des Abbaues muß angenommen werden, da bei der isobaren Entwässerung das erste Mol Wasser kontinuierlich, das zweite Mol ziemlich scharf bei 310° und das letzte Mol wieder kontinuierlich bei hohen Temperaturen abgegeben wird. Ein derartiger Sachverhalt wurde bisher nicht beobachtet.

I. Die untersuchten Präparate

Die Darstellung von Wismuthydroxyden, welche einen, für die vorliegenden Untersuchungen ausreichend kleinen Gehalt an Elektrolyten haben, ist recht schwierig. Wir haben eine Anzahl der in der Literatur²⁾ zur Darstellung von reinen Wismuthydroxyden mitgeteilten Vorschriften ohne befriedigenden Erfolg nachgearbeitet [vgl. diesbezüglich z. B. den Elektrolytgehalt des Präparates $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}(7)$]. Auch die Arbeitsvorschrift von L. MOSER³⁾ führte in unseren

¹⁾ XLV: G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **37** (1931), wird voraussichtlich im August-Heft erscheinen. Der vorliegenden Arbeit liegt eine ähnliche Problemstellung zugrunde, wie in den Arbeiten XL: G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, „Das System Blei(II)oxyd/Wasser“, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 257; XXXVII: G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, „Das System Bariumoxyd/Wasser“, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 403 und eine Reihe früherer Arbeiten.

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung in GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., System-Nr. 19, „Wismut“, S. 120—122. Ferner I. G. Farbenindustrie A.-G., E. P. 332504 vom 30. November 1929.

³⁾ L. MOSER, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 33.

Händen zu Präparaten mit beachtenswertem Nitratgehalt. Ein recht befriedigendes Ergebnis gab die Vorschrift von C. E. CORFIELD und E. WOODWARD¹⁾, welche zwecks Vermeidung einer schwärzlichen Abscheidung bei den Lösungen des Wismutoxydes in Glycerin von uns folgendermaßen gehandhabt wurde:

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1): 50 g Bi_2O_3 (SCHERING-KAHLBAUM, puriss.) wurde in eine Lösung, bestehend aus 550 cm³ eines 33%igen Glycerins (SCHERING-KAHLBAUM) + 1050 cm³ einer 50%igen Kalilauge (MERCK, puriss.) eingetragen und hierauf 60 Stunden lang bei 50° gerührt. Hierbei geht der größte Teil des Bi_2O_3 in Lösung. Dann wurde filtriert und das klare Filtrat bei Zimmertemperatur zu 80 Liter Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird trüb und nach 24 Stunden setzt sich ein grobflockiger Niederschlag ab. Dieser wurde 20 mal mit je 10 Liter Wasser dekantiert; er setzte sich jedesmal sehr rasch ab. Hierauf wurde er filtriert und 48 Stunden lang im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur über 40%iger H_2SO_4 ($\text{pH}_2\text{O} = 10$ mm) getrocknet. Die Analyse ergab in stöchiometrischen Verhältniszahlen ausgedrückt, die Zusammensetzung: $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,51\text{H}_2\text{O} \cdot 0,13\text{CO}_2 \cdot 0,08\text{K}_2\text{O}$. Farbe: weiß, ganz schwach gelbstichig. Die isobare Entwässerung (Abschnitt 2) wurde am 5. Tage nach der Fällung begonnen.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2) wurde in der gleichen Weise wie das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) hergestellt; es unterblieb jedoch hier die Trocknung im Vakuumexsiccator. Die isobare Entwässerung begann sofort im feuchten Zustande am 3. Tage nach der Fällung. Analysenergebnis: $1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,24\text{H}_2\text{O} \cdot 0,096\text{CO}_2$. (Eine K_2O -Bestimmung wurde nicht vorgenommen.)

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (3) wurde in der gleichen Weise wie das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) hergestellt, nur daß die Fällung bei + 2° stattfand. Der Wassergehalt entspricht der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,71\text{H}_2\text{O}$. Farbe: rein weiß.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (4) ist entstanden aus dem Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1), indem dieses mit einem Überschuß von Wasser in ein Bombenrohr eingeschmolzen und in diesem Zustande 5 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde; hierauf wurde der Inhalt der Bombe während 36 Stunden bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über 40%iger H_2SO_4 getrocknet. Der Wassergehalt entsprach dann der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,81\text{H}_2\text{O}$. Farbe: gelbstichiges Weiß.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (5) ist entstanden aus dem Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1), indem dieses im MEYER'schen Exsiccator während 11 Stunden bei 250° über konzentrierter H_2SO_4 lagerte, welch letztere auf Zimmertemperatur gehalten wurde. Wassergehalt entsprechend $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,08\text{H}_2\text{O}$. Farbe: gelbstichiges Weiß.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (6) ist in der gleichen Weise wie das vorige Präparat entstanden, nur daß das Präparat im Exsiccator während 5 Stunden auf 320° gehalten wurde. Wassergehalt entsprechend $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$. Farbe: I ae (gelb).

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (7) muß mit Rücksicht auf seinen hohen Chlorgehalt als basisches Wismutchlorid angesprochen werden. Es ist entstanden durch Fällung einer salzauren BiCl_3 -Lösung mit KOH unter Bedingungen (die Einzelheiten interessieren hier nicht), welche auf einen möglichst geringen Elektrolyt-

¹⁾ C. E. CORFIELD u. E. WOODWARD, Pharm. J. [4] 59 (1924), 84.

gehalt des Bodenkörpers hinzielten. Der gut gewaschene und getrocknete Niederschlag, in welchem das stöchiometrische Verhältnis von Oxyd und Wasser der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,36 \text{H}_2\text{O}$ entsprach, enthielt noch 8,93% Cl. Farbe: rein weiß.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (8) wurde aus dem vorigen Präparat hergestellt, indem dieses mehrere Stunden im MEYER'schen Exsiccator bei 170° über konzentrierter H_2SO_4 von Zimmertemperatur gehalten wurde. Der relative Wassergehalt entsprach der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,14 \text{H}_2\text{O}$, außerdem ist natürlich der unveränderte absolute Chlorgehalt vorhanden. Farbe: 1 ac (gelb).

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (9) ist entstanden, indem Wismutnitrat durch Glühen über dem Teelbrenner in Wismutoxyd übergeführt wurde und dieses während 56 Tagen unter Wasser in einem allseitig geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur lagerte. Hierauf wurde es abfiltriert und 6 Stunden im Vakuumexsiccator über 40%iger H_2SO_4 getrocknet, wobei es sich auf die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,027 \text{H}_2\text{O}$ einstellte.

Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (10) ist in der gleichen Weise wie das vorige Präparat entstanden, nur daß die Behandlung mit Wasser während 24 Stunden bei 100° im Bombenrohr erfolgte. Zusammensetzung: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,027 \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$)

sind für die Präparate $\text{Bi}_2\text{O}_3 \text{H}_2\text{O}$ (1 und 2) in der üblichen Weise in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

n	t	Farbe	n	t	Farbe
Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1)			Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2)		
2,31	115°	a	2,90	45°	a
2,07	234	a	2,56	75	a
1,83	307	a—1 ac	2,18	136	a
1,56	310	1 ac	1,86	305	1 ac
1,35	312	1 ac	1,50	309	1 ac
1,13	315	1 ae	—	—	—
0,91	321	1 ae	—	—	—
0,69	340	1 ae	—	—	—
0,47	418	1 ae	—	—	—

a = weiß, 1 ac und 1 ae = gelb.

Solange die Entwässerung nicht zu Bodenkörpern fortgeschritten ist, deren Wassergehalt geringer als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist, steigt der Dampfdruck mit steigender Temperatur regelmäßig — etwa 1,3 mm pro 10° — an; die in diesen Bereichen von uns gemessenen Wertpaare hatten sich nach 16 Stunden eingestellt und ihre Konstanz wurde während weiterer 48 Stunden beobachtet. Bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt geringer als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist, dauert die Einstellung auf konstante Werte nur etwa 10 Stunden; die Beobachtung der Konstanz wurde auch hier auf weitere 48 Stunden ausgedehnt.

In der Dampfphase wurden fast immer auch geringfügige Mengen Kohlendioxyd nachgewiesen, deren Partialdruck zwischen 0,1 und 0,3 mm lag. In den Endpunkten unserer Entwässerungsreihen wurde der Wassergehalt des Bodenkörpers auch direkt analytisch bestimmt und eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus dem Entwässerungsverlauf sich ergebenden Werten festgestellt.

Die bildliche Darstellung unserer Ergebnisse ist in der gewohnten Weise durch die Fig. 1 gegeben. Die sich auf das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) beziehende Kurve ist voll, die sich auf das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2) beziehende Kurve ist punktiert ausgezogen.

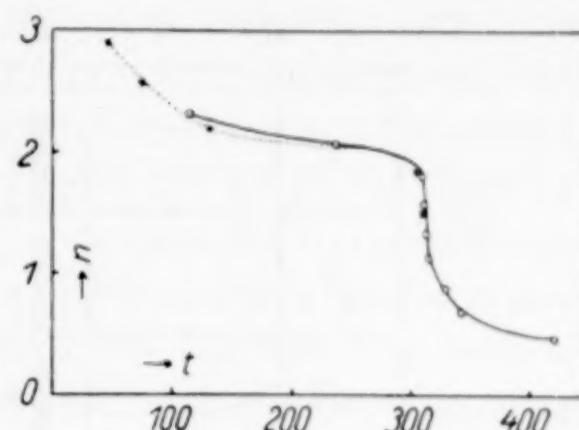


Fig. 1.

3. Die Debyeogramme¹⁾

sind in der üblichen Weise in der Fig. 2 wiedergegeben.

Verwendet wurde Kupferstrahlung. — Durchmesser der Kamera = 77,6 mm. — Spannung: 35000 Volt. — Stromstärke: 10 mA. — Belichtungszeit durchschnittlich 3 Stunden. — Stäbchendicke: 1 mm. — In der Fig. 2 bedeutet l den Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von dem betreffenden Interferenzstreifen in Zentimeter.

In der Fig. 2 sind in den Debyeogrammen Nr. 1 bis 8 die von uns röntgenspektroskopisch untersuchten Präparate, geordnet nach fallendem Wassergehalt, wiedergegeben, so daß die Veränderung der Linien im Verlaufe der Entwässerung unmittelbar verfolgt werden kann. Es entspricht das Debyeogramm Nr. 1 dem Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,24 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 2: Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (4) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,81 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 3: Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (3) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,71 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 4: Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,51 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 5: Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (5) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,08 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 6: Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (6) = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1,12 \text{H}_2\text{O}$. — Nr. 7: Kommt dem Bodenkörper zu, der als Endprodukt der isobaren Entwässerung (vgl. Abschn. 2) des Präparates $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) erhalten wurde; die Zusammensetzung dieses

¹⁾ Bezüglich der röntgenspektroskopischen Untersuchung der Wismuthydroxyde findet sich unseres Wissens in der Literatur bis jetzt nur die kurze Angabe von J. A. HEDVALL [Z. anorg. u. allg. Chem. 120 (1922), 388] vor, daß die bei Zimmertemperatur getrockneten Hydroxyde gute Interferenzbilder geben und daher kristallinisch sind.

Bodenkörpers ist $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,47\text{H}_2\text{O}$. — Nr. 8 entspricht einem ge-
glühten wasserfreien Bi_2O_3 . Schließlich ist als Nr. 9 das stark chlor-
haltige Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (7) aufgenommen worden.

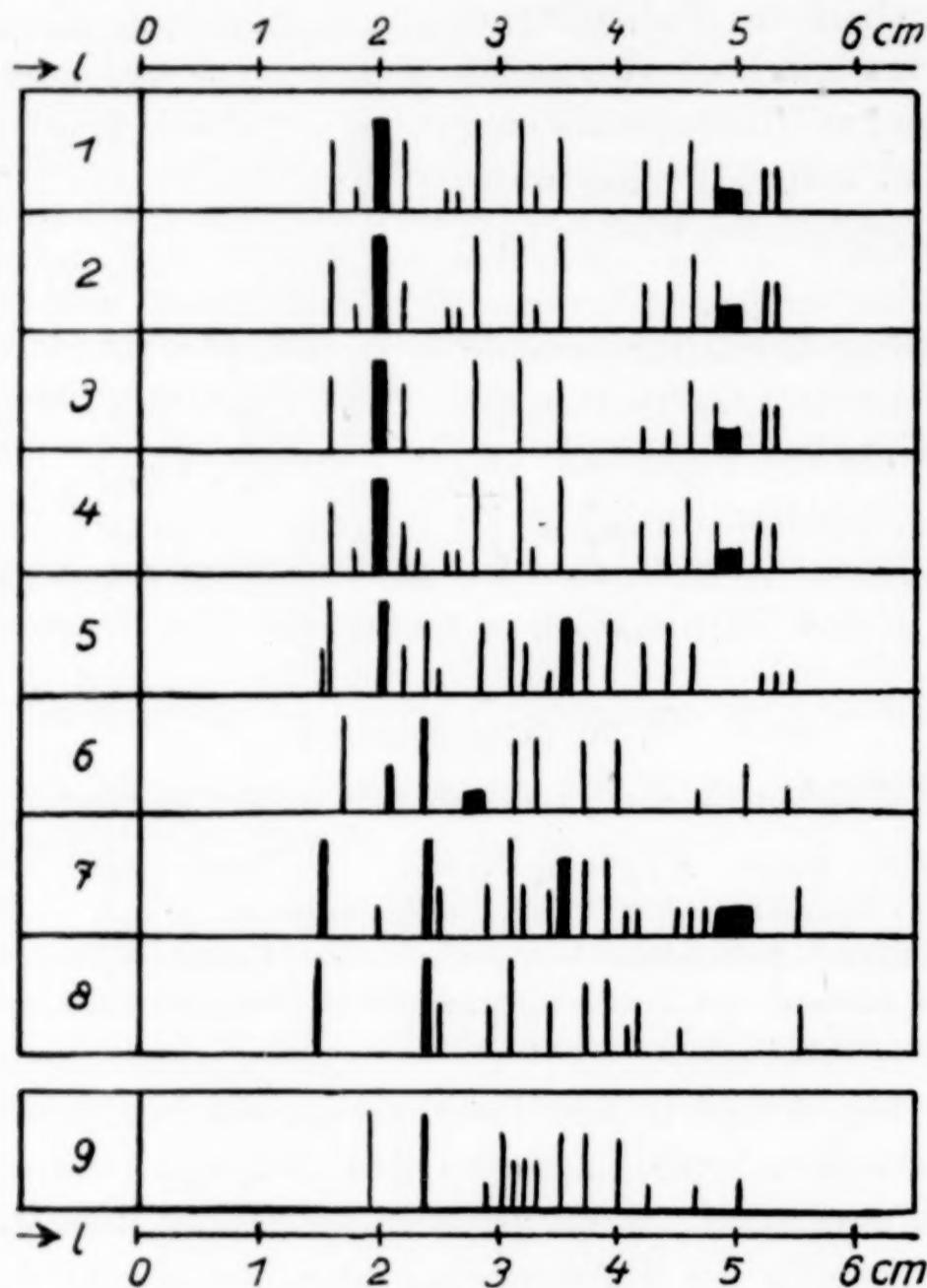


Fig. 2

4. Auswertung

Die Literatur verzeichnet folgende Hydrate des Wismut(III)-oxydes: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Diese Angaben stützen sich meist nur auf die Analyse von Trocknungsprodukten, welche unter willkürlich gewählten Bedingungen erhalten wurden.²⁾

Aus unseren Röntgenaufnahmen folgt, daß die durch Fällung der Wismutionen mit Hydroxylionen entstehenden Niederschläge

¹⁾ Vgl. GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. System Nr. 19 „Wismut“ (1927).

²⁾ Um eine systematische Behandlung bemühen sich, die nach Abschluß der vorliegenden Arbeit bekannt gewordenen Untersuchungen von L. HACKSPILL und A. P. KIEFFER, Ann. Chim. [10] 14, 227 (Chem. Zbl. 1931, 1, 1230).

[z. B. unser Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2)] eine von dem wasserfreien Wismutoxyd völlig verschiedene Röntgencharakteristik besitzen. Der Vergleich des Debyeogramms unseres Präparates $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2) (= Debyeogramm Nr. 1 der Fig. 2) mit dem Debyeogramm eines geglühten wasserfreien Wismut(III)oxydes (= Debyeogramm Nr. 8 der Fig. 2) zeigt, daß die starken charakteristischen Interferenzlinien des ersten Präparates in unserer Figur durch die Abszissenlängen 1,6, 2,0, 2,8, 3,2, 3,5 und 4,6 cm, hingegen diejenigen des letzteren Präparates durch die Werte 1,5, 2,4, 3,1, 3,7 und 3,9 cm gekennzeichnet sind. Damit ist auch einwandfrei der Beweis erbracht, daß das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2) und auch die sich röntgenspektroskopisch diesem gleich oder nahezu gleich verhaltenden Präparate $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (4 und 3) keine nennenswerten Mengen an freiem kristallisierten Wismutoxyd enthalten können. Ordnet man die Debyeogramme der von uns untersuchten Präparate des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ nach fallendem Wassergehalt — wie dies in der Fig. 2 (Debyeogramm Nr. 1 bis einschließlich 8) geschehen ist, — so wird man in dem Maße, als man zu Präparaten mit niederm Wassergehalt forschreitet, auch ein schrittweises Zurücktreten der ein Hydrat kennzeichnenden Linien und gleichzeitig ein entsprechendes Hervortreten der das wasserfreie Oxyd kennzeichnenden Linien feststellen können. Alle von uns untersuchten wasserhaltigen Wismutoxyde, deren Wassergehalt etwa unterhalb der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ liegt, verhalten sich röntgenspektroskopisch wie ein Gemenge des durch das Debyeogramm Nr. 1 gekennzeichneten Hydrates mit wasserfreiem kristallisierten Wismutoxyd. Damit steht im Einklang der Farbenübergang von Weiß in Gelb; der erste Gelbstich konnte bereits bei einer Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ [Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (4)] festgestellt werden. Das Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1) von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ zeigt bereits eine Andeutung der für das wasserfreie Oxyd charakteristischen Linie bei $l = 2,4$ cm. Das Debyeogramm des Präparates $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (5) von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,08\text{H}_2\text{O}$ — also jene Verbindung, bei der man als Hauptbestandteil allenfalls ein Dihydrat vermuten könnte — stellt lediglich eine Superposition dar der Linien des durch Debyeogramm Nr. 1 gekennzeichneten Hydrates mit den Linien des wasserfreien Oxydes. Die Annahme eines individuellen Kristallgitters des Dihydrates wäre um so unvorsichtiger, als auch das absolute und relative Intensitätsverhältnis der Linien den Rückschluß auf das angegebene Gemenge zuläßt. Ähnliches läßt sich in bezug auf das Monohydrat bei der Betrachtung des

Debyeogramms Nr. 6 aussagen. Immerhin wollen wir nicht übersehen, daß hier die beiden Linien mit dem kleinsten *l*-Wert, etwa um 1 mm weiter nach rechts (vielleicht fehlerhaft) gemessen wurden, als dies die einfache Superposition erwarten würde. In dem Abbauprodukt des Präparates $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1), dem die Zusammensetzung von rund $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ zukommt, sind neben den starken Oxydlinien immer noch deutlich, wenn auch stark abgeschwächt, die charakteristischen Linien des Ausgangshydrates feststellbar.

Den isobaren Entwässerungskurven ist zu entnehmen, daß ziemlich genau bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in die Kurve des reinen Wassers übergehen. Im Verein mit unseren bisherigen röntgenspektroskopischen Feststellungen und im Einklang mit zahlreichen Literaturangaben präparativer Natur, wird man also das durch das Debyeogramm Nr. 1 gekennzeichnete individuelle Kristallgitter einem Wismutoxyd-Trihydrat zuschreiben müssen. Bei der isobaren Entwässerung gibt dieses Trihydrat das erste Mol Wasser kontinuierlich bei steigender Temperatur ab; das zweite Mol Wasser entweicht ziemlich scharf bei etwa 310° , während das letzte Mol Wasser wiederum kontinuierlich abgegeben wird; zur Entfernung des letzten halben Mols Wasser sind Temperaturen höher als 420° erforderlich. Ein solches Verhalten könnte die Annahme nahelegen, daß hier ein Dihydrat vorliegt, welches noch etwa 1 Mol Wasser adsorptiv gebunden enthält. Ein prinzipiell so geartetes Verhalten konnten wir u. a. bei den Monohydraten der Oxyde zweiseitiger Metalle, insbesonders auch bei dem NiO , CoO , CdO und BeO feststellen. Indessen lassen unsere Röntgenergebnisse hier eine solche Annahme nicht zu. Es sind hier nahezu von dem Beginn der Entwässerung des Trihydrats an bis nahezu zur vollständigen Entwässerung stets zwei Phasen mit eigenem Kristallgitter vorhanden. Um hier die kontinuierliche Wasserabgabe des ersten und dritten Mols Wasser zu erklären, ist die Annahme einer kontinuierlichen Veränderbarkeit in der analytischen Zusammensetzung der beiden Phasen innerhalb konstanter (vielleicht stöchiometrisch bedingter) Grenzen erforderlich. Ein solches Verhalten ist uns hier erstmalig begegnet.¹⁾

Die hohe Temperatur, bei welcher die Abgabe der beiden letzten Mole Wasser beobachtet wurde (vgl. außer der isobaren Entwässerungs-

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Aus den Debyeogrammen allein müßte gefolgert werden, daß im Verlaufe der ganzen Entwässerung stets ein Gemenge von Trihydrat und wasserfreiem Oxyd vorliegt. Aus der Entwässerungs-Isobaren allein müßte gefolgert werden, daß im Verlaufe der Entwässerung das Trihydrat über das Di- und Monohydrat in das wasserfreie Oxyd übergeht. Die Überbrückung dieser Ergebnisse ist wohl keineswegs einfach und begegnet uns das erstmal.

kurve auch die Herstellungsbedingungen der Präparate $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (5 und 6)], sowie unser erfolgloses Bemühen, das Wasser durch einen Bombenrohrversuch [vgl. Präparat $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (4)], zu entfernen, sprechen für eine große Beständigkeit dieser Gebilde. Das Vorhandensein eines stabilen Existenzgebietes ist aber bis jetzt keineswegs erwiesen, da ein direkter Aufbau eines Hydrates aus Wismut-oxyd und Wasser uns nicht gegückt ist [vgl. die Präparate $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (9 und 10)] und auch von anderer Seite nichts Positives darüber berichtet wird. Wohl aber soll in der Natur sich das Hydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in nahezu reinem Zustande vorfinden (grauer Wismut-ocker aus Kalifornien), während das Vorkommen des wasserfreien Wismut(III)oxydes (Bismit) im reinen Zustande fraglich ist. Eine Vereinigung des von DITTE und METZNER¹⁾ oder von MIXTER²⁾ gemessenen Wertes für die Bildungswärme des Wismut(III)oxydes mit dem von THOMSEN³⁾ gemessenen Wert für die Bildungswärme eines Präparates von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ würde für die Reaktion $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (flüssig) $\rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur eine sehr kleine Wärmetönung voraussehen.

Während für das Phosphortrioxyd ein kristallisiertes Hydrat $\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird, haben sich für die Existenz von festen Hydraten des Arsen- und Antimontrioxyds bis jetzt keine sicheren Anhaltspunkte ergeben. A. SIMON und H. POEHLMANN⁴⁾ haben gefunden, daß ihre Hydrogele des Antimontrioxyds das gesamte Wasser in Capillaren und Hohlräumen enthalten. Erst wieder das Wismut-trioxyd vermag ein kristallisiertes Hydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu bilden.

Fraglos ist das Phosphortrioxyd-Trihydrat als ein saures Hydrat anzusprechen, wohingegen die Fähigkeit des Arsen- und Antimontrioxyds, Hydrate zu bilden, mit Rücksicht auf ihren nur schwach sauren (ähnlich wie etwa bei den Kieselsäuren) oder schwach basischen Charakter nur gering ist. Dementsprechend müssen wir das Wismut-trioxyd-Trihydrat als ein basisches Hydrat bezeichnen. Dieser Verbindungstypus mit den hier dargelegten wesentlichen Merkmalen begiebt uns in der Reihe unserer bisherigen Untersuchungen das erstemal.

¹⁾ DITTE u. METZNER, Ann. chim. phys. [6] 29 (1893), 399.

²⁾ MIXTER, Am. Journ. Science [4] 28 (1909), 110.

³⁾ THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart 1906, S. 194.

⁴⁾ A. SIMON u. H. POEHLMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 101.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1931.

Über eine empirische Gesetzmäßigkeit der chemischen Kinetik bimolekularer Reaktionen

Von W. A. HOLZSCHMIDT

Mit einer Figur im Text

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Artikel von J. K. SYRKIN¹⁾ ist eine empirische Formel für die Geschwindigkeitskonstante unimolekularer Reaktionen angegeben:

$$k = e^{\frac{A}{C} - \frac{A}{RT}}$$

Diese Formel bestimmt die Beziehung zwischen den Größen von A und B der ARRHENIUS'schen Gleichung

$$k = B e^{-\frac{A}{RT}}$$

und zwar

$$B = e^{\frac{A}{C}}. \quad (1)$$

Daß diese zwei Größen nicht unabhängig voneinander sind, erweist sich als natürlich vom theoretischen Standpunkte aus und ist schon mehrmals diskutiert worden.²⁾ Etwas anders liegt die Sache im Falle bimolekularer Reaktionen. Damit zwei Moleküle miteinander reagieren können, müssen sie zusammenstoßen. Dementsprechend erhält der Faktor B einen ganz bestimmten physikalischen Sinn, und sein Wert wird durch die molekularkinetische Theorie als Funktion der Dimensionen und Masse der Moleküle und der Temperatur gegeben. Somit gibt die Theorie scheinbar keinen Anhaltspunkt für die Beziehung zwischen der „Aktivierungsenergie“ A und der „Aktionskonstante“ B im Falle bimolekularer Reaktionen.

Trotzdem zeigt das Versuchsmaterial, daß eine Beziehung zwischen A und B unzweifelhaft besteht, in den meisten Fällen entsprechen größeren Werten von A auch größere Werte von B .

¹⁾ J. K. SYRKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 28.

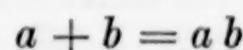
²⁾ M. POLANI u. E. WIGNER, Z. phys. Chem. **139** (1928), 439; S. DUSHMAN, Journ. Am. Soc. **43** (1921), 397; S. ROGINSKI u. L. ROSENKEWITSCH, Z. phys. Chem. (B) **10** (1930), 47.

Die funktionelle Abhängigkeit beider Größen läßt sich durch eine der Formel (1) analoge Formel ausdrücken:

$$B = K e^{\frac{A}{C}}. \quad (2)$$

Auf Grund folgender Betrachtungen kann die Formel (2) eine Folgerung der Formel (1) sein.

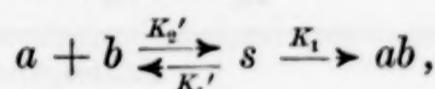
Das zur Zeit vorhandene Versuchsmaterial über die Kinetik chemischer Reaktionen spricht unzweifelhaft dafür, daß die in Wirklichkeit verlaufenden Prozesse komplizierter sind als diejenigen, welche durch „Bruttogleichungen“ gegeben werden. Eine Reihe von Verfassern führt den Begriff von Zwischenzuständen oder „Komplexen“ ein, die die reagierenden Substanzen passieren müssen, ehe sie das Reaktionsprodukt liefern. Dieses ist der Standpunkt von BRÖNSTED¹⁾, BJERRUM²⁾ und CHRISTIANSEN.³⁾ Betrachten wir die Reaktion, deren Bruttogleichung



ist.

Der Zusammenstoß der Moleküle a und b gibt vorerst den Komplex s . Weiterhin sind zwei Vorgänge möglich, entweder die Umwandlung von s in das Reaktionsprodukt ab , oder ein Rückzergang in die freien Moleküle a und b .

Wir haben folglich das Schema:



wo k Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse sind.

Wenn $k_2' > k_1$, so ist die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die Konstante k_1 bestimmt.

Wenn auch $k_2' > k_1$ ist, so sind die Konzentrationen $[a]$, $[b]$ und $[s]$ in jedem gegebenen Moment gebunden durch die Gleichung:

$$[s] = K [a] [b]$$

und hieraus

$$h = K k_1 [a] [b],$$

wo h die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist. Da k_1 die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Vorganges



¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **102** (1922), 169.

²⁾ N. BJERRUM, Z. phys. Chem. **108** (1924), 82.

³⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. phys. Chem. **113** (1924), 35.

ist, so besteht für sie die Gleichung (1), woraus schließlich folgt:

$$h = K e^{\frac{A}{C}} e^{-\frac{A}{RT}} [a][b]$$

oder

$$B = K e^{\frac{A}{C}}. \quad (2)$$

Die Formel (2) enthält unterschiedlich von (1) den Faktor K , die Gleichgewichtskonstante des umkehrbaren Prozesses



Ein Vergleich der beiden Formeln (1) und (2) zeigt, daß, wenn im ersten Falle der Quotient:

$$\frac{A}{\ln B} = C$$

konstant ist, im Falle Formel (2) dieser Quotient:

$$\frac{A}{\ln B} = \frac{1}{\frac{\ln K}{A} + \frac{1}{C}}$$

Schwankungen erleiden kann, deren Intervall um so enger wird, je kleiner die Größe $\ln K/A$ im Vergleich mit $1/C$ ist.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß diese Bedingung in den meisten Fällen sich bestätigt, d. h.

$$\frac{\ln K}{A} \ll \frac{1}{C}.$$

Reaktion	Lösungsmittel								
	Heptan	Benzol	Toluol	Chloroform	Äthylalkohol	Aceton	Acetophenon	Nitrobenzol	p-Nitrotoluol
Pyridin ¹⁾ + lg B	15820 ²⁾ 7,61	14400 6,93	15100 7,31	11380 ²⁾ 6,00	15100 8,34	13600 7,56	12100 6,79	13300 7,76	12600 6,95
Allylbromid + Pyridin ³⁾	q 2080	2080	2070	1900	1810	1800	1780	1710	1810
Benzoylbromid		13140 6,39			14210 8,52			8056 4,35	
Dimethylanilin ²⁾ + Allylbromid		2050		9270 4,25		11290 5,51			1850
Dimethylanilin ⁴⁾ + Allyljodid				2180		15400 9,58	1610		
Triisoamylamin ⁴⁾ + Allyljodid						15300 9,28			
						1650			

¹⁾ J. HAWKINS, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 1172.

²⁾ G. E. MUCHIN, Journ. Ch. de l'Ukraine **5** (1930), 147.

³⁾ G. E. MUCHIN, Journ. Ch. de l'Ukraine **2** (1926), 137.

⁴⁾ W. PRESTON u. H. JONES, Journ. Chem. Soc. **101** (1912), 1938.

Reaktion	Lösungsmittel							
	Ben-zol	Chloro-form	Me-thylal-kohol	Äthyl-alkoh.	n-Bu-thylal-kohol	Ben-zylal-kohol	Acet-ton	Nitro-benzol
ω -Br-Acetophenon ¹⁾ A	8088	10760	12440	13900	14060	14290	11080	13470
+ lg B	2,69	4,82	7,64	8,58	8,65	8,71	6,21	7,60
Anilin q	3006	2230	1620	1620	1630	1640	1740	1770

Reaktion ²⁾	Lösungsmittel								
	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	n-Propyl-alkohol	i-Propyl-alkohol	n-Butyl-alkohol	i-Butyl-alkohol	i-Amyl-alkohol	tert. Amyl-alkohol	Benzyl-alkohol
Na- β -Naphtolat . . .	21000	19800	21300	20000	19600	19600	20200	21200	20600
+ . . .	12,4	11,8	12,5	11,8	11,5	11,3	11,6	11,5	12,0
Äthyljodid . . .	1630	1680	1700	1700	1710	1730	1750	1840	1730

Reaktion ³⁾	A	lg B	q	Reaktion ⁴⁾	A	lg B	q
CH ₂ JCOO' + SCN' → .	16580	10,6	1560	Hydrol. mittels H ⁺ von:			
CH ₂ JCOO' + CN' . . .	17030	11,1	1530	Methylacetat . . .	17100	10,4	1650
CH ₂ JCOO' + C ₆ H ₅ O' . . .	21010	12,4	1690	Äthylacetat . . .	16500	9,98	1650
CH ₂ JCOO' + OH' . . .	22370	13,6	1650	Äthylpropionat . . .	16300	9,88	1650
CH ₂ ClCOOH + J' . . .	19770	11,9	1660	Äthylbutyryat-(n) . .	14300	8,18	1750
CH ₂ JCOOH + SCN' . . .	18190	12,4	1470	Formamid . . .	19100	12,0	1590
CH ₂ JCOOH + Cl' . . .	23850	13,7	1740	Acetamid . . .	20700	11,8	1750
				Propionamid . . .	19800	11,3	1760
				n-Butyramid . . .	20100	11,3	1780

In allen angeführten Tabellen bedeutet q das Verhältnis $\frac{A}{\lg B}$ (lg dekad.), Zeiteinheit — Minute, Konzentrationseinheit — Mol pro Liter.

Nehmen wir die Zahlen der Fälle, welche in einem bestimmten Intervall der Größe q liegen, so bekommen wir folgende Verteilung:

q	0—1390	1400—1590	1600—1790	1800—1990	2000—2190	2200 → ∞
n	0	4	28	8	6	2

Die am häufigsten vorkommenden Werte von q liegen in den Grenzen 1600—1800, die übrigen Werte sind desto seltener, je weiter sie von diesem Intervall entfernt sind.

Formel (2) kann man folgendermaßen umformen

$$\lg B = \lg K + \frac{A}{2,3 C}.$$

¹⁾ H. Cox, Journ. chem. Soc. 119 (1921), 142.

²⁾ H. Cox, l. c.

³⁾ C. WAGNER, Z. phys. Chem. 115 (1925), 126. Zusammenfassende Tabelle.

⁴⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. phys. Chem. 113 (1924), 42. Zusammenfassende Tabelle.

Wäre K konstant und unabhängig von Reaktion und Lösungsmittel, so hätten wir die Gleichung der Geraden. Wenn $\lg K$ nicht konstant, aber klein im Vergleich zu der Größe $\frac{A}{2,3 C}$ ist, so müssen die Punkte (A — Abszisse, $\lg B$ — Ordinate) mehr oder weniger nahe an einer mittleren Geraden liegen.

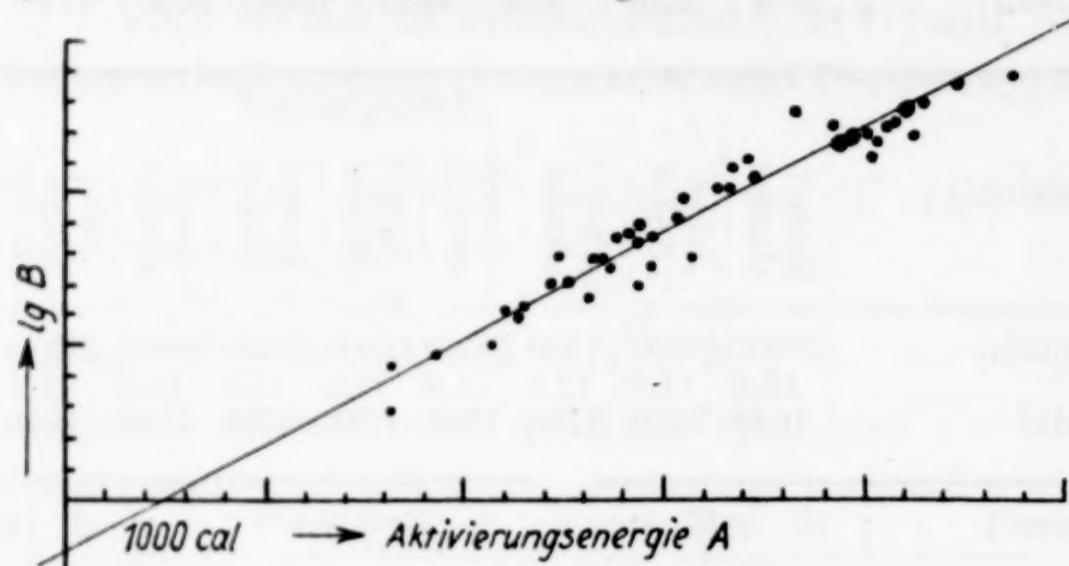


Fig. 1

Die Figur zeigt, daß die relativen Werte von $\lg K$ nicht genügend groß sind, um das allmähliche Anwachsen von $\lg B$ mit gleichzeitiger Vergrößerung von A zu unterbrechen. In genügend breitem Intervall A ist die Vergrößerung von $\lg B$ so ausgesprochen, daß sie nicht als Zufall gedeutet werden kann.

Zusammenfassung

1. Eine Übersicht des experimentellen Materials der chemischen Kinetik bimolekularer Reaktionen in Lösungen führt zu dem Schluß, daß die Aktivierungsenergie A und der Faktor B in der ARRHENIUS'schen Gleichung

$$k = B e^{-\frac{A}{RT}}$$

im Zusammenhange miteinander sind. Die Abhängigkeit B von A kann durch die Formel

$$B = K e^{\frac{A}{C}}$$

ausgedrückt werden. Hier bedeutet C eine Konstante, und K ist eine Größe, die sich mit dem Lösungsmittel ändert.

2. Es ist ein Mechanismus der bimolekularen Reaktionen gegeben, bei welchem die Abhängigkeit B von A als eine Folge einer ähnlichen Beziehung für unimolekulare Reaktionen betrachtet werden kann.

Iwanowo-Wosnjessensk, Chemisch-Technologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1931.

Über den Einfluß neutraler Elektrolyte auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Calciumcarbonat

Von J. E. ORLOW

Mit einer Figur im Text

In unserer ersten Arbeit über die Aggressivität des Wassers beschäftigten wir uns mit Wasser, welches neben Calciumcarbonat und freier Kohlensäure nur geringe Mengen anderer Elektrolyte enthielt.¹⁾ Unter dem Begriff „Aggressivität“ verstehen wir die Geschwindigkeit, mit der das Wasser festes, mit ihm in Berührung kommendes Calciumcarbonat zu lösen vermag. Wir glauben, daß der von zwei verschiedenen, mit Beton oder Zement in Berührung kommenden Grundwässern herrührende Schaden, unter sonst gleichen Bedingungen, der genannten Größe proportional ist.

In der genannten Arbeit konnten wir feststellen, daß zwei entgegengesetzt gerichtete Prozesse: die Auflösung von Calciumcarbonat und sein Ausfallen aus der Lösung immer gleichzeitig verlaufen und daß beide Prozesse sich nur in der überaus dünnen, mit der festen Phase in Berührung kommenden Flüssigkeitsschicht abspielen. Wir haben außerdem festgestellt, daß eine Bicarbonatlösung, die gleichzeitig immer Carbonationen enthält, durch Entfernen der freien Kohlensäure, in bezug auf Calciumcarbonat stark übersättigt erhalten werden kann, weil das Calciumcarbonat aus der übersättigten Lösung nur in Gegenwart einer festen Phase und nur in der dunklen Grenzschicht ausfallen kann.

Wir zeigten, daß der Prozeß der Carbonatfällung von dem entgegengesetzten Prozeß der Auflösung auf folgende Weise isoliert werden kann. Wenn wir in eine Calciumbicarbonatlösung eine genügende Menge gepulverten Marmors einbringen und die Lösung mit einem kohlensäurefreien Luftstrom durchblasen, welcher das Durchmischen und das Austreiben der freien Kohlensäure besorgt,

¹⁾ J. E. ORLOW, Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 87—103.

so erhalten wir eine Fällung von Calciumcarbonat, welche als ein Prozeß zweiter Ordnung nach folgender Gleichung verläuft

$$\frac{dx}{dt} = SK'(a - x)^2, \quad (1)$$

wo a die anfängliche Konzentration der HCO_3^- -Ionen, x die Menge der in Zerfall geratenen HCO_3^- -Ionen und K' Konstante bedeuten.

Wir nehmen an, daß der zweiseitige Prozeß der Lösung und Fällung von Calciumcarbonat für den unendlich kleinen Zeitraum dt als eine Kombination von zwei voneinander unabhängig verlaufenden Prozessen angesehen werden kann: das Ausfallen von Calciumcarbonat, welches so verläuft, als ob die Konzentration der H^+ -Ionen konstant und gering wäre, und die Auflösung von Calciumcarbonat, welche so verläuft, als wenn die Konzentration der HCO_3' -Ionen konstant und gering wäre. Hieraus erhalten wir die Gleichung für die Geschwindigkeit der Auflösung von Calciumcarbonat:

$$\frac{dx}{dt} = S \{[\text{H}^+] - K a_t^2\}$$

wo x die Menge der in die Lösung übergehenden HCO_3' -Ionen bedeutet und a_t die Größe $|a_0 + x|$ — die Menge der HCO_3' -Ionen, die sich in Lösung im Moment t befinden.

Solche Umstände, wie die Größe der Berührungsfläche der Lösung mit dem festen Carbonat, die mechanische Umrührung der Lösung usw. beschleunigen oder hemmen in gleicher Weise die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Prozesse und bestimmen den Koeffizienten S . Wenn wir diese von den chemischen Eigenchaften der Lösung unabhängige Größe auf die linke Seite der Gleichung überführen, erhalten wir

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dx}{dt} = [\text{H}^+] - K a_t^2. \quad (2)$$

Bei Abwesenheit fremder Elektrolyten fanden wir, daß die Konstante K gleich $18,47 \cdot 10^{-10}$ ist, wenn die Konzentration der HCO_3 in Millimolen ausgedrückt ist.¹⁾

Bei Zusatz von Elektrolyten zu einer Bicarbonatlösung stoßen wir auf Umstände, welche in ungleicher Weise die Geschwindigkeit der entgegengesetzt gerichteten Prozesse beeinflussen; konzentrierte Elektrolytlösungen ändern in verschiedenem Grade die Aktivität der bei der Reaktion mitwirkenden Ionen, folglich kann die Größe K nicht konstant bleiben, sie ändert sich in Abhängigkeit von der

¹⁾ I. c., S. 98.

Konzentration und dem Charakter der zugesetzten Elektrolyte. Außerdem entsteht die Frage, inwieweit die von uns abgeleitete Gleichung für Elektrolytenlösungen höherer Konzentration brauchbar ist, und in welchen Grenzen dabei der bimolekuläre Charakter der Fällungsreaktion erhalten bleibt und überhaupt bis zu welchem Grade die erwähnten Wechselbeziehungen zwischen Bicarbonat und Carbonat bestehen bleiben.

Eine experimentelle Kontrolle der Formel (1) wurde von uns nach zwei Richtungen durchgeführt: erstens wurde der Prozeß der Carbonatfällung in Anwesenheit von Elektrolyten bei geringem p_{H} untersucht, zweitens — die Gleichgewichtskonstante bei $d x/d t = 0$ bestimmt. Auf Grund der erhaltenen Resultate wurde im weiteren eine allgemeine Methode zur Bestimmung des Aggressivitätsgrades einer beliebigen gegebenen Elektrolytlösung aufgebaut.

Fällung von Calciumcarbonat in Gegenwart von Elektrolyten

Zur Untersuchung der Fällungsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat behielten wir dieselbe Methodik, wie in unserer ersten, bereits erwähnten Arbeit.

2 Liter einer Calciumcarbonat und einen fremden Elektrolyten enthaltenden Lösung wurden im Verlauf von 1—2 Stunden mit kohlensäurefreier Luft durchblasen. Danach wurden zu der Lösung 20 g gefälltes kohlensaures Calcium (KAHLBAUM) hinzugesetzt; das Durchblasen wurde ununterbrochen bis zum Ende des Versuchs fortgesetzt, genau jede Stunde wurden durch ein trocknes Filter je 150 cm^3 der trüben Lösung gegossen und jedesmal danach kräftig durchgeschüttelt. 100 cm^3 des Filtrats wurden mit 1/10 n-Salzsäure nach LUNGE titriert; parallel wurde im Filtrat das p_{H} kolorimetrisch bestimmt. Die Resultate nach der Gleichung (1) berechnend, stießen wir auf den Umstand, daß die Reaktionskonstante zweiter Ordnung nicht unverändert blieb, sondern allmählich abnahm. In unserer ersten Arbeit haben wir dieselbe Erscheinung beobachtet¹⁾, jedoch bei Anwesenheit von Elektrolyten kam sie viel stärker zum Ausdruck. Diese Erscheinung konnte nur dadurch erklärt werden, daß der Einfluß der in der Lösung anwesenden H^+ -Ionen nicht ganz vernachlässigt werden durfte. Wenn wir in der Gleichung (1) die Größe $[\text{H}]$ als sehr klein vernachlässigen, erhalten wir das Gesetz des Carbonatausfalls proportional dem Quadrat der HCO_3^- -Ionen der Konzentration. In solchen Fällen, wo sich die erste Annäherung als zu

¹⁾ I. c., S. 93—94, Tabb. 1—3.

grob erweist, kann die zweite angenommen werden, d. h. wir können annehmen, daß die Konzentration der H^+ -Ionen im Laufe des Versuchs konstant bleibt. In diesem Falle erhalten wir an Stelle der Gleichung (1) eine andere Gleichung, welche in folgender Weise geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dx}{dt} = K'(a - x)^2 - K_0', \quad (3)$$

wobei hier x die Menge der aus der Lösung ausfallenden Bicarbonationen bedeutet.

Die Integration dieser Gleichung ergibt folgende Resultate:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{(a - x + P)(a - P)}{(a - x - P)(a + P)} = \text{const} \quad (4)$$

wo

$$P = \sqrt{\frac{K_0'}{K'}}.$$

Die Bedeutung der Konstanten wird klar, wenn wir $dx/dt = 0$ annehmen, d. h. wenn wir den Grenzwert der Größe $a - x$ betrachten. Wir erhalten dann:

$$(a - x)^2 = \frac{K_0'}{K'} \quad \text{und} \quad a - x = P.$$

Der Zahlenwert der Größe P ist somit gleich dem Grenzwert der HCO_3^- -Ionenkonzentration, die bei konstantem p_H in Lösung bleiben. Danach scheint es, daß die Konstante P leicht bestimmt werden kann als Grenzwert, dem sich asymptotisch die Bedeutungen der veränderlichen Größe $(a - x)$ nähern. Praktisch aber erweist sich dieser Weg als nicht gangbar, da die Größe nicht ganz konstant bleibt — sondern weiter abnimmt, folglich verschiebt sich die Grenze der Größe $(a - x)$ fortwährend. In dem Bereich eines ungefähr konstanten p_H kann die Größe P folgenderweise bestimmt werden. Auf Grund von (4) schreiben wir:

$$\frac{1}{t_1} \ln \frac{(a - x_1 + P)(a - P)}{(a - x_1 - P)(a + P)} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{(a - x_2 + P)(a - P)}{(a - x_2 - P)(a + P)}.$$

Wenn wir x_1 und x_2 so annehmen, daß $t_2/t_1 = 2$ ist, erhalten wir

$$\frac{(a - x_1 + P)^2 (a - P)^2}{(a - x_1 - P)^2 (a + P)^2} = \frac{(a - x_2 + P)(a - P)}{(a - x_2 - P)(a + P)}.$$

Die erwähnte Gleichung in bezug auf P auflösend, erhalten wir

$$P^2 = \frac{(a - x_1)(2ax - ax_2 - x_1x_2)}{2x_1 - x_2} \quad (5)$$

Wenn wir noch die Bezeichnungen $a + P = r$ und $a - P = q$ einführen, so erhalten wir endgültig den einfachen Ausdruck für die Konstante

$$\frac{1}{t} \ln \frac{(r - x)q}{(q - x)r} = \text{const.} \quad (6)$$

Als Illustration kann die Calciumcarbonatfällung in 1%iger Kochsalzlösung dienen. Nach genügendem Durchblasen von 2 Liter Lösung wurden, wie erwähnt, 20 g Calciumcarbonat hineingebracht, wonach das Durchblasen fortgesetzt und in Zwischenräumen von genau einer Stunde Proben auf ein Filter genommen wurden.

Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.¹⁾

Tabelle 1
Calciumbicarbonat in 1%iger Kochsalzlösung

t in Stunden	$a - x$ in Millimol HCO_3	x in Millimol HCO_3	$K' S = \frac{x}{t(a - x)a}$	p_{H} nach Kresolrot
0	7,9	—	—	8,0
1	6,02	1,88	0,0395	8,0
2	4,9	3,00	0,0387	8,05
3	4,15	3,75	0,0381	8,05
4	3,65	4,25	0,0367	8,05
5	3,20	4,70	0,0370	8,05
6	2,92	4,98	0,0360	8,10

Das allmähliche Abnehmen der Konstante zeigt, daß der Einfluß der H-Ionen nicht vernachlässigt werden kann und daß zu der zweiten Annäherung überzugehen ist. Wollen wir nun P nach der Formel (5) berechnen, indem wir $t_1 = 1$ und $t_2 = 2$ und weiter $t_1 = 3$ und $t_2 = 6$ annehmen und die Größe P als mittleren arithmetischen Wert bezeichnen, so erhalten wir:

$$\frac{1,69 + 1,45}{2} = 1,57.$$

Hieraus $r = 9,47$ und $q = 6,33$.

Die Differenz zwischen P_1 und P_2 kann als nicht groß angesehen werden. Eine geringe Abweichung der Größe $a - x$, z. B. ein Tropfen zuviel bei der Titration, bedeutet schon große Abweichungen bei der Berechnung von P . Die dritte Berechnung der Größe P aus $t_1 = 2$ und $t_2 = 4$ gab ein viel zu hohes Resultat, welches wir nicht in Betracht zogen. Der Grund dafür war eine kleine zufällige Schwankung

¹⁾ In den Wert von p_{H} wurden überall Korrekturen für den Salzfehler eingeführt.

der Größe $a - x$ für $t = 4$. Die Resultate für die Berechnung der Konstanten sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2
Calciumbicarbonat in 1%iger Kochsalzlösung

t in Stunden	$a - x$ in Millimolen HCO_3'	$\frac{1}{t} \ln \frac{(r - x)q}{(q - x)r}$	t in Stunden	$a - x$ in Millimolen HCO_3'	$\frac{1}{t} \ln \frac{(r - x)q}{(q - x)r}$
0	7,9	0,1310	4	3,65	0,1294
1	6,02	0,1310	5	3,20	0,1340
2	4,9	0,1303	6	2,92	0,1306
3	4,15	0,1310			

Bei der Zersetzung von Calciumbicarbonat in 1%iger Lösung von schwefelsaurem Natrium gestalten sich die Verhältnisse etwas anders. Die Zersetzung wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt; die Konstante K' der Formel (3) erwies sich als stark verkleinert, so weit, daß bei $p_{\text{H}} = 8$ der Prozeß der Carbonatfällung noch keinen gleichmäßigen Verlauf zeigt und viel zu langsam und regellos vor sich geht. Mit Hilfe eines andauernden Durchblasens der Lösung gelingt es, das p_{H} bis auf 8,15—8,20 zu bringen, wonach die Zersetzung regelrecht nach der Formel (1) verläuft. Die Versuchsresultate sind aus Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3
Calciumbicarbonat in 1%iger Lösung von Natriumsulfat

t in Stunden	$a - x$ in Millimol HCO_3'	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	p_{H} nach Phenolphthalein
0	7,6	—	—	8,15
1	6,9	0,7	0,0133	8,20
2	6,45	1,15	0,0130	8,25
3	5,8	1,8	0,0136	8,25
4	5,3	2,3	0,0139	8,30
5	4,95	2,65	0,0140	8,35

Die Tabellen 1 und 3 zeigen, daß die Größe K für 1%ige Kochsalzlösungen und Lösungen von schwefelsaurem Natrium bedeutend voneinander abweichen, obgleich unter denselben Bedingungen experimentiert wurde. Bei höheren Konzentrationen vergrößert sich der Unterschied noch mehr, wie aus den Tabellen 4 und 5 zu ersehen ist. Bei verdünnteren Lösungen gleicht sich der Unterschied zwischen der Wirkung von Kochsalz und Natriumsulfat aus.

Tabelle 4
Calciumbicarbonat in 5%iger Kochsalzlösung

t	$a - x$	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	t	$a - x$	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$
0	6,4	—	—	3	4,92	1,48	0,0156
1	5,8	0,6	0,0160	4	4,65	1,75	0,0146
2	5,4	1,0	0,0145				

Tabelle 5
Calciumbicarbonat in 5%iger Natriumsulfatlösung

0	9,78	—	—	3	8,51	1,27	0,0050
1	9,28	0,5	0,0054	4	7,75	1,83	0,0059
2	8,78	1,0	0,0058				

Wir wollen noch die Ergebnisse unserer Versuche mit Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat anführen.

Tabelle 6
Calciumbicarbonat in 1%iger Magnesiumsulfatlösung

t	$a - x$	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{(r - x)q}{(q - x)r}$	p_H nach Kresolrot
0	6,9	—	—	—	—
1	6,75	0,15	0,0032	0,547	8,25
2	6,68	0,22	0,0025	0,486	8,25
4	6,6	0,30	0,0017	0,481	8,25

Tabelle 7
Calciumbicarbonat in 0,02%iger Magnesiumchloridlösung

0	7,25	—	—	—	7,85
1	5,04	2,21	0,0604	0,252	7,88
2	3,95	3,30	0,0576	0,251	7,88
3	3,35	3,90	0,0535	0,244	7,88
4	2,90	4,35	0,0518	0,251	7,88
5	2,65	4,60	0,0479	0,246	8,00

Zum Vergleich führen wir die Zahlenwerte für Calciumbicarbonatlösungen bei Abwesenheit fremder Elektrolyte an. Die Ergebnisse wurden unter denselben Bedingungen wie auch bei den vorhergehenden Versuchen erhalten.

Tabelle 8
Calciumbicarbonatlösung, Abwesenheit fremder Elektrolyte

t	$a - x$	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	p_H nach Kresolrot
0	6,40	—	—	7,9
1	4,36	2,04	0,0731	7,9
2	3,40	3,00	0,0689	7,9
3	2,65	3,75	0,0736	7,9
4	2,25	4,15	0,0722	7,8

In bezug auf die Bedeutung der Konstanten der angeführten Prozesse muß folgendes gesagt werden. In Anbetracht dessen, daß die Reaktion im heterogenen Medium verläuft, können nur die Konstanten von solchen Prozessen miteinander verglichen werden, die in streng identischen Bedingungen verlaufen, wie z. B. dieselbe Sorte und Menge von Calciumcarbonatpulver, dieselbe Art des Durchblasens und Durchmischens der Lösung. Dabei muß auch in Betracht gezogen werden, bei welchem p_H die Reaktion nach der Gleichung (1) oder nach der Gleichung (3) verläuft. Bei starkem Durchblasen der Lösung mit kohlensäurefreier Luft kann beinahe immer eine Reaktion zustande kommen, die nach (1) verläuft; bei schwächerem Durchblasen, folglich auch bei höherem $[H^+]$, verläuft die Reaktion nach (3). Es können auch Übergangsformen der Reaktionen vorkommen, die nach Gleichung (3) und (1) verlaufen.

Beachtung verdienen auch die Resultate folgender Versuche, in welchen zum Calciumbicarbonat ein Überschuß von Calciumionen oder Bicarbonationen zugesetzt wurde.

Tabelle 9
Calciumbicarbonat in 0,03%iger Calciumsulfatlösung

t	$a - x$ Milliäquivalente HCO_3'	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	p_H nach Kresolrot
0	6,48	—	—	7,85
1	4,04	2,44	0,093	7,85
2	2,75	3,73	0,105	7,85
3	2,15	4,33	0,103	7,80
4	1,80	4,68	0,100	7,80
5	1,55	4,93	0,097	7,76

Tabelle 10
Calciumbicarbonat in einer Lösung, die 4,92 Milliäquivalente Magnesiumbicarbonat enthielt

t	Milliäquival. HCO_3'	$a - x$ Milli- äquival. $Ca^{''}$	x	$\frac{x}{t(a - x)a}$	p_H nach Kresolrot
0	12,05	7,13	—	—	7,88
1	8,35	3,43	3,70	0,151	8,0
2	7,04	2,12	5,01	0,166	8,14
3	6,73	1,81	5,32	0,137	8,25
4	6,35	1,43	5,70	0,140	8,30
5	6,10	1,18	5,95	0,139	8,30

Natriumbicarbonat wirkt analog dem Magnesiumbicarbonat.

Die zwei letzten Tabellen zeigen, daß ein Zusatz von $Ca^{''}$ und HCO_3' -Ionen zu der Lösung die Carbonatfällung wesentlich be-

schleunigt, was verständlich ist, da ein Zusatz der erwähnten Ionen die Übersättigung der Lösung in bezug auf Calciumcarbonat vergrößert.

Wir wollen nun die Mittelwerte der Konstanten für die Fällungsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat im Beisein verschiedener Elektrolyte (vgl. Tabelle 11) vergleichen, und zwar für Versuche, die nach Möglichkeit unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Tabelle 11

In der Lösung enthaltene fremde Elektrolyte	Der Mittelwert der Konstante x $t(a-x)a$	In der Lösung enthaltene fremde Elektrolyte	Der Mittelwert der Konstante x $t(a-x)a$
In Abwesenheit fremder Elektrolyte . . .	0,0711	5% Na ₂ SO ₄	0,0055
1% NaCl	0,0377	1% MgSO ₄	0,0025
5% NaCl	0,0152	0,03% CaSO ₄ . . .	0,100
1% Na ₂ SO ₄	0,0136	4,92 Milliäquivalente Mg(HCO ₃) ₂ . . .	0,147

Wir sehen also, daß ein Zusatz von Elektrolyten nur die Konstanten der Gleichungen verändert. Aus Tabelle 11 ersehen wir außerdem, daß die Verkleinerung der Konstante von der Elektrolytkonzentration abhängig ist und daß zweiwertige Ionen, zu der Lösung hinzugesetzt, die Konstante viel bedeutender senken, als die einwertigen. Ein Zusatz von Calcium- und Bicarbonationen bedingt im Gegenteil eine starke Erhöhung der Konstante.

Das Gleichgewicht zwischen freier Kohlensäure und Bicarbonationen in Elektrolytlösung

Die erhaltenen Angaben weisen darauf hin, daß auch im Fall eines bestehenden Gleichgewichts bedeutende Veränderungen der Wechselbeziehungen zwischen freier und gebundener Kohlensäure in einer Lösung beim Vorhandensein von Elektrolyten zu erwarten sind. Es ist möglich, eine vorläufige, annähernd richtige Berechnung zu machen, wie groß die Veränderungen des besagten Gleichgewichts infolge einer veränderten Ionenaktivität in der Lösung sein werden. In die von AUERBACH¹⁾ angegebene Gleichung muß der von der Ionenaktivität abhängende Faktor f eingeführt werden

$$(\text{fr. CO}_2) = f \cdot \left(\frac{\text{geb. CO}_2}{K} \right)^3.$$

¹⁾ AUERBACH, Gesundheits-Ing. 1912, S. 869.

In einer Elektrolytlösung nimmt die Aktivität der HCO_3' -Ionen ab, während die Aktivität der neutralen H_2CO_3 -Moleküle nur wenig Veränderung erleidet, demzufolge eine sozusagen vergrößerte „reduzierte“ Dissoziationskonstante der Säure entsteht.

Die erwähnte Ursache spielt jedoch keine große Rolle und kann eine nur geringe Veränderung der Konstante veranlassen.

Von größerer Bedeutung ist die Aktivitätsabnahme der bivalenten CO_3'' -Ionen in der Elektrolytlösung.

Wir gehen von der Tatsache aus, daß das Löslichkeitsprodukt $[\text{Ca}''][\text{CO}_3'']$ überall höher als normal ist und daß die Carbonatfällung im Beisein von Marmorpulver von einer Konzentrationsdifferenz des CaCO_3 abhängt, das in der Grenzschicht gesättigt und in der Lösung übersättigt ist. In der Grenzschicht kann die Carbonatlösung nicht übersättigt sein und ihre Konzentration kann vernachlässigt werden. Das Produkt aus der Aktivität der CO_3'' -Ionen und ihrer Konzentration in der Grenzschicht muß infolge thermodynamischer Erwägungen, nach Zusatz von neutralen Elektrolyten, eine konstante, im gegebenen Fall sehr geringe Größe bleiben; als Begleiterscheinung kann dabei eine möglicherweise bedeutende Löslichkeitssteigerung eintreten.

In den Teilen der Lösung, die nicht unmittelbar mit dem festen Carbonat in Berührung stehen, ist die Lösung, was die CO_3'' -Ionen anbetrifft, übersättigt, deshalb muß bei gleichbleibender Konzentration der erwähnten Ionen ihre Aktivität ungefähr in demselben Grade abnehmen, wie es überhaupt bei bivalenten Ionen, nach Zusatz von Elektrolyten zu der Lösung, der Fall ist.

In einer Calciumbicarbonatlösung haben wir vor dem Zusatz anderer Elektrolyte eine „Ionenstärke“ (ionic strength)¹⁾ von durchschnittlich $\mu = 0,01$. Indem wir Elektrolyte zusetzen, gehen wir über zu den Werten $\mu = 0,1—0,2$ und mehr.

Wenn wir CO_3'' mit anderen bivalenten Ionen vergleichen, die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten, welcher mit verschiedenem μ bekannt ist²⁾, müssen wir durch Interpolation zu dem Schluß kommen, daß der Aktivitätskoeffizient CO_3'' abnehmen muß von 0,6 (bei

¹⁾ Die Größe μ (ionic strength) wird folgenderweise bestimmt. Das Produkt der stöchiometrischen Molarität eines jeden Ions, das sich in Lösung befindet, wird mit dem Quadrat seiner Valenz multipliziert. Die Größe μ ist die Summe dieser Produkte geteilt durch 2 (da hier positive und negative Ionen mit inbegriffen sind). Vgl. G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Journ. Amer. chem. Soc. 43 (1921), 1140.

²⁾ Ibid, S. 1147.

$\mu = 0,01$) bis 0,3 (bei $\mu = 0,1$) und bis 0,2 (bei $\mu = 0,2$), d. h. er muß sich ungefähr zweimal bis dreimal vermindern. Der von uns in die Gleichung eingeführte Faktor f muß sich deshalb in den Grenzen zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ verändern. Die Konstante K muß deshalb die Werte von $34 \sqrt[3]{2} =$ d. h. 43 und bis $34 \sqrt[3]{3}$ d. h. 49 annehmen.¹⁾ Diese Zahlen sind noch etwas niedriger als in Wirklichkeit, da bei der Berechnung der etwas abweichende Faktor f vernachlässigt wurde, welcher bedingt ist durch die Aktivitätsverminderung des einwertigen Ions.

In der Tat, wie wir weiter sehen werden, nähert sich die Konstante K in Elektrolytlösung den Größen, die durch Berechnung erhalten werden und überschreitet die erwähnten Grenzen bei den Werten $\mu > 0,2$.

Leider ist eine genauere Berechnung des Wertes der Größe K unmöglich, da die genauen Aktivitätswerte der Ionen CO_3 und HCO_3 bei verschiedenen Werten von μ unbekannt bleiben, gleich wie auch die individuellen Einflüsse eines jeden zugesetzten Ions.

Die Versuche wurden nach dem früher beschriebenen HEYER'schen Verfahren durchgeführt. Eine 300 cm^3 fassende Flasche, enthaltend 5 g gepulverten kohlensauren Calciums, wurde bis zum Halse mit einer Lösung angefüllt, welche bis zum Gleichgewichtszustande gebracht werden mußte; die Flasche wurde mit einem Korkpfropfen fest verschlossen, wobei die Luftsicht 2—3 mm nicht überragen durfte. Danach wurde die mit der Lösung beschickte Flasche in einen Schüttelapparat gestellt. Während in Abwesenheit von Elektrolyten 2—3 Stunden genügen, um die Lösung ins Gleichgewicht zu bringen, verzögert sich bei ihrer Anwesenheit das Eintreten des Gleichgewichtszustandes, so daß manchmal die Lösung einen 10—20 stündigen Aufenthalt im Schüttelapparat verlangt. Am zweckmäßigsten wäre es, diese Frage von zwei Seiten anzupacken, d. h. ausgehend von einer Lösung, in welcher freie Kohlensäure vorherrscht und das Carbonat zur Lösung kommt, wie auch aus einer Lösung, wo das Bicarbonat im Überschuß ist und das Carbonat ausfällt. Selbstverständlich ist der Gleichgewichtszustand in beiden Fällen derselbe mit dem Unterschied, daß bei ungenügendem Aufenthalt der Lösung im Schüttelapparat im ersten Falle zu niedrige, im zweiten Fall zu hohe Konstantenwerte erhalten werden. Die Titration der freien Kohlensäure kontrollierten wir mittels einer Bestimmung der Ge-

¹⁾ Nach AUERBACH, $K = 34$.

samtmenge von Kohlensäure in der Lösung, durch Fällung mit Barytwasser mit nachfolgender Zersetzung des kohlensauren Bariums und Absorption der Kohlensäure mit Natronkalk. Bei unseren Versuchen mit 5%₀-Kochsalzlösungen verzichteten wir auf eine Titration der freien Kohlensäure und bestimmten statt dessen die Gesamtmenge der Kohlensäure und die gebundene Kohlensäure durch Titration nach LUNGE. Außerdem wurde in allen Fällen die zu prüfende Lösung in 3—4 Flaschen verteilt und der Mittelwert der erhaltenen Größen genommen. Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 12, 15 zusammengefaßt.

Tabelle 12

Das Gleichgewicht von Calciumcarbonat und Kohlensäure in 1%₀iger Kochsalzlösung
„Ionenstärke“ (ionic strength) $\mu = 0,19$
Der Mittelwert von $K = 48,4$

Vor Zusatz des Carbonatpulvers		p _H	Nach Eintritt des Gleichgewichts		p _H	K
Freie CO ₂ in mg pro Liter	Geb. CO ₂ in mg pro Liter		Freie CO ₂ in mg pro Liter	Geb. CO ₂ in mg pro Liter		
7	110	—	11,1	105,6	—	47,5
11	113	—	13,4	112,6	—	47,5
89	73	6,6	22,6	143,0	7,38	51
11	161	—	26,7	144,0	—	48
49	118	6,95	28	139	7,4	46
22	185	7,6	34	168	7,3	51
154	118	6,5	74	202	7,05	48

Tabelle 13

0,5%₀ige Kochsalzlösung „Ionenstärke“. $\mu = 0,096$
Mittelwert von $K = 43,4$

Vor Zusatz des Carbonatpulvers		Nach Eintritt des Gleichgewichts		p _H	K
Freie CO ₂ in mg pro Liter	Geb. CO ₂ in mg pro Liter	Freie CO ₂ in mg pro Liter	Geb. CO ₂ in mg pro Liter		
16	85	9	90	7,6	43
15	123	20	118	7,5	43
161	175	114	220	6,9	45
—	—	122	211	6,88	42,5

Tabelle 14

5%₀ige Kochsalzlösung
Ionenstärke $\mu = 0,86$; Mittelwert $K = 57,3$

CO ₂ freie	CO ₂ geb.	K
2	72	57
9	114	55
21	156	56
27	164	55
38,7	202	60
43	205	59
74,7	246,4	59

Tabelle 15

1%₀ige Natriumsulfatlösung
Ionenstärke $\mu = 0,223$;
Mittelwert $K = 58,2$

CO ₂ freie	CO ₂ geb.	K
17	149	58
21	155	56
26	179	60
29	180	59

Der hohe Wert der Konstante K in Tabelle 15 beweist, daß bei hohem μ eine große Rolle die Individualität des zugesetzten Ions spielt. Schwefelsäureionen üben eine bedeutend stärkere Wirkung aus als Chlorionen. Die Ergebnisse der Tabellen 12, 13 und 14 sind in Fig. 1 dargestellt. Die Figur zeigt, daß die Gleichgewichtskurven zwischen freier und gebundener Kohlensäure in einer Elektrolytlösung ihren Charakter als graphische Darstellung einer kubischen Gleichung bewahren und nur ihre Parameter verändern.

Wir bringen noch die Abhängigkeit zwischen freier Kohlensäure und Bicarbonat für den Fall eines großen Überschusses von $\text{Ca}^{''}$ oder HCO_3' -Ionen.

Tabelle 16

Salzgehalt in der Lösung	Vor dem Versuch			Nach dem Gleichgewichtseintritt			K
	CO_2 freie	CO_2 geb.	p_{H}	CO_2 freie	CO_2 geb.	p_{H}	
1% CaCl_2 . . .	110	90	6,58	126	66	6,4	13
0,1% CaSO_4 . . .	48	59	6,7	39	70	7,1	20,5
0,05% NaHCO_3 . .	67	244	7,55	96	219	7,05	19

In der letzten Zeile der Tabelle 16 wurde die Konstante K nicht nach der HCO_3' -Ionenkonzentration, sondern nach der Ca -Ionenkonzentration berechnet. Der niedrige Wert der Konstante K läßt sich durch einen großen Überschuß der CO_3'' -Ionen in der Lösung erklären, was zu einer raschen Carbonatfällung und zum Freiwerden einer bedeutenden Menge Kohlensäure führt.

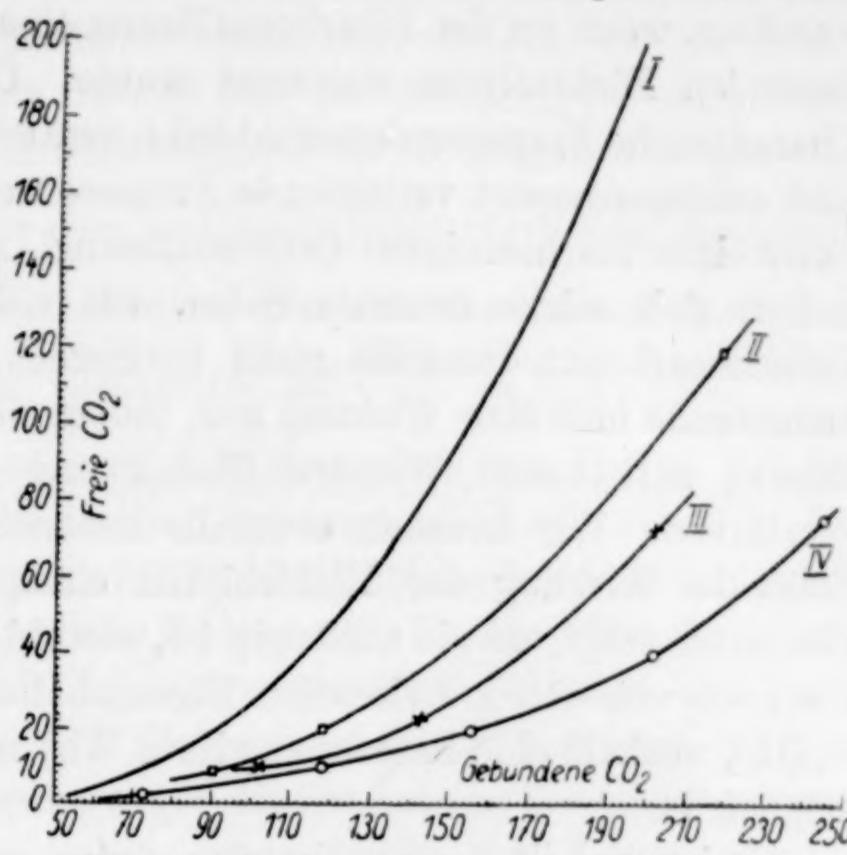


Fig. 1. Gleichgewicht zwischen freier und gebundener Kohlensäure

I ohne Kochsalz; II \square 0,5% Kochsalzlös.; III \times 1,0% Kochsalzlös.; IV \oplus 5% Kochsalzlös.

Allgemeine Methodik zur Bestimmung des Aggressivitätsgrades der Lösungen

Somit bleibt die allgemeine Gleichung auch in dem Falle anwendbar, wenn zu der Bicarbonatlösung eine ansehnliche Menge von neutralen Elektrolyten zugesetzt wurde. Obgleich der allgemeine Charakter des Prozesses derselbe bleibt, verändert sich die Konstante K und entgegengesetzt verlaufende Prozesse verschieben sich nach der Seite einer beschleunigten Carbonatlösung. Aus diesem Grunde verhalten sich solche neutrale Salze, wie z. B. Kochsalz gegenüber Calciumcarbonat durchaus nicht indifferent, sondern sie üben eine bedeutende indirekte Wirkung aus, indem sie die Effektivität der in Lösung enthaltenen Wasserstoffionen und der freien Kohlensäure verstärken. Wir konnten ebenfalls beobachten, daß die erwähnte indirekte Wirkung der Elektrolyten einen ziemlich komplizierten Charakter trägt, da sie abhängig ist, sowohl von der Konzentration, wie auch von den individuellen Eigenschaften der zugesetzten Elektrolyte, weshalb eine Berechnung ihrer Wirkungsresultate nicht immer möglich ist.

Es ist deshalb notwendig, eine einfache Methode abzuleiten, die es gestattet, ein genaues Maß für die Aggressivität einer jeden einzelnen Elektrolytlösung festzustellen.

Gleichung (2) ergibt für $d x/d t = 0$

$$[\text{H}^{\cdot}]_{\text{gl.}} = K a_{\text{gl.}}^2, \quad (7)$$

wo $[\text{H}^{\cdot}]_{\text{gl.}}$ und $a_{\text{gl.}}$ die die Konzentration betreffenden Ionen im Moment des eingetretenen Gleichgewichts bedeuten. K aus (7) bestimmd in (2) einsetzend und $\frac{1}{S} \cdot \frac{d x}{d t}$ durch $[\text{H}^{\cdot}]_{\text{agr.}}^1$ bezeichnend, erhalten wir endgültig

$$[\text{H}^{\cdot}]_{\text{agr.}} = [\text{H}^{\cdot}] - [\text{H}^{\cdot}]_{\text{gl.}} \left(\frac{a_t}{a_{\text{gl.}}} \right)^2, \quad (8)$$

d. h. die Aggressivität der Lösungen ist bestimmt durch das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der H^{\cdot} - und HCO_3^{\cdot} -Ionen in der Lösung vor und nach Eintritt des Gleichgewichts.

Für die überaus dünne Flüssigkeitsschicht, die dem festen Carbonat unmittelbar anliegt, muß für jeden Moment t die Gleichung (7) gültig sein. Isolieren wir die Lösung in einem bestimmten Moment und lassen wir in ihr Gleichgewicht eintreten (wie es z. B. in den Versuchen von HEYER geschieht), so erhalten wir in der ganzen Lösung dieselbe Konzentration der H^{\cdot} - und HCO_3^{\cdot} -Ionen, welche wir anfangs

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 101.

nur in der Grenzschicht hatten. Indem wir auf solche Weise die Ionenkonzentration vor dem Zusatz des festen Carbonats und nach Einstellung des Gleichgewichts bestimmen, werden wir im Besitz aller Größen sein, die den rechten Teil der Gleichung (8) ausmachen. Unsere Versuche über die Beständigkeit der Konstante K zeigen, daß das Verhältnis $\frac{(H^{\cdot})_{gl.}}{a_{gl.}^2}$ für eine bestimmte Elektrolytlösung einen vollkommen bestimmten Wert besitzt; für eine Calciumcarbonatlösung in Abwesenheit fremder Elektrolyte ist $\frac{(H^{\cdot})_{gl.}}{a_{gl.}^2} = 18,47 \cdot 10^{10}$.

Gewöhnlich greift man zu den Versuchen von HEYER bei den Bestimmungen der sogenannten „aggressiven“ Kohlensäure in Lösungen. Der Begriff „aggressive“ Kohlensäure verliert jedoch in bezug auf Elektrolytlösungen jegliche Bedeutung. Unsere Versuche zeigen, daß der Eintritt des Gleichgewichts zwischen Carbonat und freier Kohlensäure im Beisein von Elektrolyten stark verzögert wird, so daß unter natürlichen Bedingungen die Erreichung des Gleichgewichts ausgeschlossen ist. Die wahre Aggressivität von Lösungen wird, wie schon erwähnt wurde, durch die Größe $d x/d t$ bestimmt. Die Größe $H_{agr.}$ ist proportional $d x/d t$ und ist ein wahres Maß der Aggressivität von Lösungen, da sie unabhängig ist von Größen, die nicht mit den chemischen Eigenschaften der Lösungen zusammenhängen.

In allen unseren Versuchen hatten wir es mit reinem Calciumcarbonat zu tun. Die in bezug auf Calciumcarbonat aggressive Lösung wird sich augenscheinlich auch gegen Beton aggressiv verhalten. Was Beton anbetrifft, so können auch noch andere Schwierigkeiten auftreten. Enthält er z. B. freies Calciumhydrat, so ändern sich die Beziehungen wesentlich und neutrale Salze üben nicht nur eine indirekte Wirkung aus, sondern treten auch noch in eine unmittelbare Wechselwirkung mit dem festen Stoff. Desgleichen, wenn in der Lösung Sulfate enthalten sind und der Beton seinerseits eine genügende Menge von Aluminium enthält und nicht vollkommen bedeckt ist von der Lösung, wird er in kurzer Zeit zerstört infolge einer Kristallisation des Doppelsalzes von schwefelsaurem Aluminium und Calcium oberhalb der Wasserlinie.

Unter normalen Verhältnissen, jedoch in Abwesenheit von Calciumoxydhydrat im Beton, tritt in erster Linie die Wirkung der H-Ionen auf Calciumcarbonat ein, welche durch das in Gleichung (8) gegebene Verhältnis charakterisiert wird.

In diesem Falle ist eine Bestimmung der Größe $[H]_{agr.}$ unentbehrlich, um zu einem Schluß über die Möglichkeit einer Wirkung der zu prüfenden Lösung auf den Beton kommen zu können.

Zusammenfassung

1. Die Gleichung, welche die Wirkung der H^- - und HCO^- -Ionen auf festes Calciumcarbonat charakterisiert, bewährt sich auch in Anwesenheit einer bedeutenden Menge von neutralen Elektrolyten in der Lösung; dabei verändern sich nur die Koeffizienten, der allgemeine Verlauf des Prozesses ändert sich nicht.

2. Die Veränderung der Koeffizienten entspricht ungefähr derjenigen Veränderung, welche durch die Änderung der Ionenaktivität in konzentrierten Elektrolytlösungen hervorgerufen werden kann.

3. Von der allgemeinen Gleichung ausgehend, kann eine einfache Gleichung abgeleitet werden für die Bestimmung des Aggressivitätsgrades, die für jede beliebige Elektrolytlösung brauchbar ist.

Diese Arbeit war schon beendet, als wir mit der Entgegnung zu unserer ersten Arbeit von J. TILLMANNS und P. HIRSCH¹⁾ bekannt wurden. Wir halten es deshalb für nötig, dieser Arbeit eine kurze Antwort auf die wesentlichsten Punkte ihrer Entgegnung beizulegen.

1. Wenn ich von einer theoretisch nicht begründeten Einteilung der freien Kohlensäure in „zugehörige“ und „aggressive“ sprach, so meinte ich damit nur, daß diese Einteilung einen rein empirischen Charakter trägt.

Außerdem gibt diese rein rechnerische Unterscheidung nur einen qualitativen Index für die Aggressivität, während ich beim Übergang zu einer Berechnung der aggressiven Konzentrationen der Wasserstoffionen Aggressivitätsindexe erhalte, die eine quantitative Bedeutung haben.

2. Auf S. 184—185 bestreiten J. TILLMANN und P. HIRSCH meine Anschauung über den Mechanismus des Prozesses, der in der von mir abgeleiteten Formel zum Ausdruck kommt, und halten sie aus diesem Grund für irrig. Es ist jedoch leicht zu ersehen, daß gar kein Zusammenhang besteht zwischen der Auslegung der Formel und ihrer Ableitung. Die Formel ergibt sich aus dem Faktum des bimolekularen Verlaufs des Zerfalls von Bicarbonat und steht in keinem Abhängigkeitsverhältnis zu der einen oder anderen Anschauung über den Mechanismus des Prozesses. Von den in dieser Arbeit erhaltenen

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 184.

Daten ausgehend, können wir uns den Prozeß in folgender Weise denken. Kraft dessen, daß der CaCO_3 -Gehalt in der Lösung einem übersättigten und in der Grenzschicht gesättigten (wobei diese Konzentration vernachlässigt werden kann) Zustand entspricht, kann für die Geschwindigkeit der Carbonatausfällung folgende Korrelation angenommen werden

$$\frac{dx}{dt} = K[\text{CO}_3''].$$

Die Richtigkeit einer derartigen Annahme wird durch die Tabellen 9, 10 und 16 dieser Arbeit bestätigt. Wenn wir die entsprechenden Ausdrücke für die erste und zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure durcheinander dividieren, erhalten wir den Ausdruck:

$$\frac{[\text{HCO}_3']^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3'']} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Unter den Bedingungen unseres Versuchs, d. h. bei anhaltend gleichmäßigem Durchblasen der Lösung mit Luft, bleibt in der ersten eine unbedeutende Menge freier Kohlensäure zurück, die lange annähernd konstant bleibt, d. h. wir haben

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{Const.}$$

Aus diesen zwei Ausdrücken erhalten wir:

$$[\text{HCO}_3']^2 = K[\text{CO}_3''],$$

d. h. einen notwendig bimolekularen Reaktionsverlauf.

3. Auf S. 186 weisen J. TILLMANNS und P. HIRSCH auf die Abweichung der Reaktion von ihrem richtigen Verlauf hin, wodurch ich gezwungen war, als Anfangsmoment den Moment 30 Minuten nach dem faktischen Beginn der Reaktion zu bezeichnen. Die Antwort auf diese Erwiderung ist in dem Text dieser Arbeit zu finden. Der rechte Teil der Differentialgleichung besteht aus zwei Gliedern. Ein exakt bimolekularer Verlauf wird nur unter solchen Reaktionsbedingungen erhalten, unter denen das zweite Glied vernachlässigt werden kann. In gewissen Fällen kann eine zweite Annäherung angenommen werden, indem das zweite Glied als konstant angesehen wird. Somit gewinnen die Abweichungen der Reaktion von ihrem bimolekularen Verlauf eine natürliche Erklärung und lassen sogar in manchen Fällen eine quantitative Vorberechnung zu.

4. Eine analoge Antwort kann auch auf die letzte Erwiderung gegeben werden.

Auf S. 188 führen J. TILLMANNS und P. HIRSCH eine Tabelle für Konzentrationen von Lösungen an, für welche die Geschwindigkeit der Entsäuerung gleich

1 mgr in Liter
1 Minute

ist, wobei mit einer Verminderung des Gesamtkohlensäuregehaltes nicht nur der Gehalt von aggressiver Kohlensäure abnimmt, sondern auch der von $[H]_{agr.}$. Diese Erwiderung kommt mir gar nicht als entscheidend vor, da die von J. TILLMANNS und P. HIRSCH angeführten Zahlen, wenn alle Umstände berücksichtigt werden, meiner Theorie durchaus nicht widersprechen. In der Tat fußt unsere Theorie auf der Annahme, daß die CaCO_3 -Lösung übersättigt ist. Die Koeffizienten der Gleichung sind unter Berücksichtigung dieser Bedingung erhalten. Falls diese Bedingung nicht besteht, z. B. bei sehr geringem Kohlensäuregesamtgehalt, muß die Anwendung der besagten Koeffizienten selbstverständlich viel zu niedrige Zahlen bei der Berechnung von $[H]_{agr.}$ ergeben.

Der Erwiderung kann ich nur in dem Sinne recht geben, daß bisher noch keine allgemeine Formel gefunden worden ist, die auch Fälle einschließt, wo der Carbonat- und Bicarbonatgehalt sehr gering ist. Auch finde ich in der Arbeit von J. TILLMANNS und P. HIRSCH kein einziges Argument, welches meine Ansicht über die Ursachen der Aggressivität wäßriger Lösungen widerlegen könnte.

Moskau, Staatl. Chemisch-Pharmazeutisches Forschungsinstitut.
Analytische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1931.

Zur Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen

Von K. HELLER und C. L. WAGNER

Mit einer Figur im Text

F. LORING und J. DRUCE¹⁾ haben angegeben, daß das Kalium, welches aus der Asche von Kartoffelblättern als Chlorid gewonnen wurde, ein bedeutend höheres Atomgewicht (etwa 40,5) und auch eine größere Radioaktivität besitzt als das normale Kalium. Sie nehmen an, daß die Pflanzen ein Bedürfnis nach β -Strahlen haben²⁾ und die Fähigkeit besitzen, aus dem Normalgemisch der Kaliumisotopen (Atomgewicht 39,104), dasjenige, welches radioaktiv ist, besonders leicht aufzunehmen; es müßte also in der Pflanze zu einer Anreicherung des Isotopen mit dem Atomgewicht 41, welches nach G. v. HEVESY und M. LÖGSTRUP³⁾ als Träger der Radioaktivität angenommen werden darf, kommen. Diese Annahmen von LORING und DRUCE¹⁾ und die von ihnen mitgeteilten Ergebnisse ihrer Versuche sind jedenfalls trotz anderer widersprechender Überlegungen einer Überprüfung wert.

Wir erhielten im Oktober 1930 Kenntnis von dieser Arbeit¹⁾, also zu einer Zeit, in der wir uns nur noch Zuckerrübenblätter leicht verschaffen konnten. Aus ihrer Asche und ebenso aus Schlempekohle wurde nun Kaliumsalz isoliert und das Atomgewicht des Elementes annähernd bestimmt. Während dieser Arbeiten veröffentlichte H. H. LOWRY⁴⁾ Untersuchungen über das Atomgewicht des Kaliums, welches er aus Baumwollsamenhaaren und Weizenmehl gewonnen hatte, und konnte keine merkliche Anreicherung des Isotopen „41“ feststellen. Ferner erschien eine Abhandlung von W. VERNADSKY⁵⁾, in welcher er auf eine bereits 1926 von ihm aufgestellte

¹⁾ F. LORING u. J. DRUCE, Chem. News. **141** (1930), 34.

²⁾ Vgl. auch J. STOKLASA, z. B. Ernährung d. Pflanze **25** (1929), 97.

³⁾ G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 1.

⁴⁾ H. H. LOWRY, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 4332.

⁵⁾ W. VERNADSKY, Compt. rend. Acad. Sciences **192** (1931), 131.

Hypothese hinweist¹⁾, die besagt, daß lebende Organismen die Eigenschaft besitzen, im Laufe ihres Lebens die Isotopen der Elemente, nicht nur die des Kaliums, zu trennen. Er ist im Begriffe, diese Hypothese an verschiedenen Elementen (K, Fe, Mg, Zn, Ca, Si und S), welche alle aus lebenden Organismen gewonnen werden, zu prüfen. Das Kalium, isoliert aus Erbsen und Bohnen, wurde bereits in Arbeit genommen. Auch J. G. F. DRUCE²⁾ teilte eine Atomgewichtsbestimmung von Kalium, gewonnen aus der Asche von Kartoffelstengeln, mit. Zahlen wie 40,8, 40,06 und 40,2 bestätigen die Erfahrungen von LORING und DRUCE³⁾, daß sich im Kartoffelkraut das radioaktive Kaliumisotop (41) anreichert. Aus der Asche von totem Nadelbaumholz wurde ein Kalium isoliert, welches diese Anreicherung nicht zeigte und den Schluß zuläßt, daß in toten Pflanzengeweben keine Anhäufung des höheren Isotopen zu konstatieren ist. Ferner bestimmte DRUCE²⁾ das Atomgewicht von Kalium, welches aus Lupinensamen isoliert war, zu 40,67, so daß in diesem Falle eine bevorzugte Aufnahme des höheren Isotopes wahrscheinlich gemacht wird. Endlich ergab die Analyse von altem Kaliummetall ein Atomgewicht von 39,04.

Während in den genannten Arbeiten das Kalium als Chlorid durch wiederholtes Ausfällen mit Chlorwasserstoffgas und Umkristallisieren aus Wasser isoliert und so recht geringe Ausbeuten erzielt wurden, haben wir — nach Entfernung der Rubidiumspuren durch diese Reinigung — eine Fällung von Kaliumperchlorat vorgenommen, dieses dann umkristallisiert und durch Erhitzen im Chlorwasserstoffgas in das Chlorid verwandelt, welches wiederum umkristallisiert wurde. Wir konnten nach dieser Methode bedeutend größere Mengen Kaliumchlorid rein erhalten.

In den obenerwähnten Arbeiten werden recht spärliche Angaben über die durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen gemacht; nur LOWRY⁴⁾ führt Fehlergrenzen an. Im allgemeinen muß gesagt werden, daß eine Atomgewichtsbestimmung Anspruch auf eine größere Sorgfalt bei ihrer Ausführung hat, als es die genannten Veröffentlichungen erkennen lassen und daß auch die Genauigkeit der von uns angewandten Methode noch viel zu wünschen übrig läßt.

¹⁾ W. VERNADSKY, Compt. rend. de l'Acad. des Sciences de l'Union, Serie A, **50** (1926), 215.

²⁾ J. G. F. DRUCE, Chem. News, **142** (1931), 33.

³⁾ F. LORING u. J. DRUCE, *ibid.*

⁴⁾ F. LOWRY, *ibid.*

Wir haben uns aber bemüht, diese Bestimmungen tunlichst genau durch Wägung des Silberchlorids auszuführen und sind dabei zu dem Resultat gekommen, daß eine Anreicherung des Kaliumisotopes „41“ in dem Umfange, wie sie von LORING und DRUCE¹⁾ bei Kartoffelblättern gefunden wurde, in ausgereiften Zuckerrübenblättern und auch in Schlempekohle nicht erfolgt. Über die Anreicherung des Isotopen „41“ in einem Ausmaße von 5% (welche ein Atomgewicht von etwa 39,2 ergeben müßte) oder weniger, gestattet die von uns angewandte Analysenmethode keine bestimmte Aussage.

Versuchsteil

(Mit KURT LANGER)

Herstellung der Rohchloride. 6,1 kg Schlempekohle²⁾ wurden mit 5 Liter Wasser verrührt und 1 Tag unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach Kolieren durch Leinwand konnte die ziemlich trübe Flüssigkeit durch Filtration mittels einer Jenaer Glasfilternutsche so weit gereinigt werden, daß eine klare, wenn auch braun gefärbte, stark alkalische Lösung resultierte. Nach Neutralisation mit etwa doppeltnormaler Salzsäure wurde in die vom entstandenen Niederschlag befreite Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es fiel ein gelblich gefärbtes Salz, das erst mit konzentrierter Salzsäure, dann mit 50%igem und schließlich mit 96%igem Alkohol gewaschen wurde und ein Gewicht von etwa 600 g hatte. 300 g wurden durch Umkristallisieren aus Wasser und Einleiten von Chlorwasserstoff so lange gereinigt, bis etwa 10 g Chlorid übrig blieben, die mindestens noch 1% Natriumchlorid enthielten. Die anderen 300 g wurden vorerst auf ihren Gehalt an Rubidium geprüft, da dieses bei der Reinigung des Kaliums über das Perchlorat als einziges störendes Kation in Betracht kommt. Während bei einem Kaliumchlorid „Kahlbaum“ pro analysi mit Garantieschein, dem absichtlich 0,1% Rubidiumchlorid beigemengt wurden, durch eine spektrographische Aufnahme die violette Rb-Doppellinie eben noch erkennbar war, konnte in dem aus Schlempekohle gewonnenen Salz kein Rubidium auf diese Art nachgewiesen werden. Um aber doch eventuell

¹⁾ F. LORING u. J. DRUCE, *l. c.*

²⁾ Für die bereitwillige Überlassung der Schlempekohle und der Zuckerrübenblätter sind wir der Firma M. FISCHLS Söhne, Prag, bzw. der landwirtschaftlichen Zuckerfabrik A.-G. in Mähr. Neustadt sehr zu Dank verpflichtet.

vorhandene Rubidiumspuren zu entfernen, wurde nach dem Auflösen und Filtrieren die Fällung mit Chlorwasserstoff, wie oben beschrieben, noch zweimal wiederholt und das gewaschene Salz dann aus Wasser umkristallisiert. Es blieben 66 g Chlorid, die zu Perchlorat umgesetzt werden konnten. Der Gehalt an Natriumchlorid betrug etwa 10%.

Die Zuckerrübenblätter und -stengel aus 310 Stück Pflanzen hatten nach dem Trocknen ein Gewicht von 12,2 kg und ergaben 2,5 kg Asche. Diese wurde zuerst mit 4 und dann mit 2 Liter Wasser, wie bei der Schlempekohle beschrieben, ausgelaugt (1. und 2. Filtrat). Der verbleibende Aschenrückstand wurde gelb gebrannt und weiter, im ganzen viermal mit je 2 Liter Wasser behandelt (3. bis 6. Filtrat). Das 5. und 6. Filtrat war so arm an Kalisalzen, daß es nicht aufgearbeitet wurde. Die durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das 1. bis 4. Filtrat erzeugten Niederschläge enthielten, wie bei der Schlempekohle, weniger als 0,1% Rubidiumchlorid, so daß ein weiteres zweimaliges Umfällen mit Chlorwasserstoffgas und das übliche Waschen genügend erschien, um die Fällung als Perchlorat vornehmen zu können. In dem so erhaltenen Salz wurden noch etwa 20% Natriumchlorid und Spuren Sulfation gefunden. Es blieben 375 g Rohchlorid. Die beiden Rohchloride wirkten auf die photographische Platte nicht stärker ein, als äquivalente Mengen von Kaliumchlorid „Kahlbaum“ pro analysi mit Garantieschein.

Das aus konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniumchlorid erzeugte Chlorwasserstoffgas wurde durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Gegebenenfalls kamen stets Salzsäure pro analysi, Merck, Leitfähigkeitswasser und doppelt destillierter Alkohol zur Verwendung. Alle Erlenmeyerkolben, Bechergläser, Einleitungsrohren und Glasstäbe waren aus Jenaer Glas und wurden vor Gebrauch wiederholt mit konzentrierter Salzsäure gekocht und dann gedämpft. Die zur Filtration verwendeten Glasfilternutschen wurden mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und ebenfalls gedämpft.

Darstellung und Reinigung der Perchlorate. Die etwa 20%igen Lösungen der Rohchloride wurden mit der berechneten Menge 70%iger Perchlorsäure, pro analysi, Merck, gefällt, wobei die Säure, nach Verdünnen auf das doppelte Volumen, in dünnem Strahle und unter ständigem Rühren zugesetzt wurde. Die verwendete Säure enthielt neben etwas Aluminium-, Calcium-, Natrium- und Chlorion noch Spuren von Kieselsäure, welche mit Hilfe der von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ¹⁾ angegebenen Benzidinreaktion in 2 cm³ eben noch

¹⁾ F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, Ber. 62 (1929), 1138.

nachgewiesen werden konnten. Die so gefällten, mit verdünnter Perchlorsäure, dann mit Wasser und schließlich mit 96%igem Alkohol gewaschenen Perchlorate zeigten schon nach zweimaligem Umkristallieren und Waschen mit Wasser und Alkohol eine rein blaue Flammenfärbung und es konnte weder bei spektroskopischer noch bei mikroskopischer Prüfung eine Verunreinigung nachgewiesen werden. Es wurde noch dreimal umkristallisiert, wobei nach Erhitzen bis zur Lösung unter Umrühren rasch gekühlt wurde, so daß das Kaliumperchlorat sehr feinkörnig ausfiel und eine Okklusion möglichst vermieden wurde; gewaschen wurde nur mit Wasser. Die Ausbeute an Kaliumperchlorat aus Blätterasche betrug 157 g, die aus Schlempekohle 34 g. Aus 90 g Kaliumperchlorat „Kahlbaum“ pro analysi mit Garantieschein wurde durch fünfmaliges oben beschriebenes Umkristallieren und Waschen ein Vergleichspräparat hergestellt, welches eine Kontrolle über die Verlässlichkeit der im folgenden angewandten

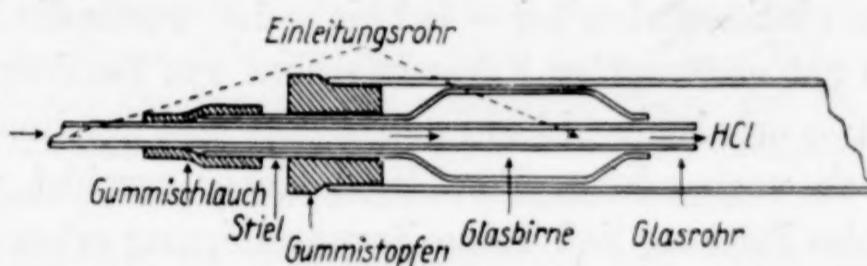


Fig. 1

Reduktionsmethode und der Chloridbestimmung geben sollte. Ausbeute: 50 g.

Die Umwandlung der Kaliumperchlorate zu Chloriden geschah durch Erhitzen in Chlorwasserstoff.

Das Chlorwasserstoffgas wurde nach der bereits angegebenen Reinigung noch mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Passieren einer Schicht Glaswolle in ein Verbrennungsrohr geleitet. Nach Verlassen des etwas geneigten Rohres passierten die Gase noch eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure. Um eine Verunreinigung des Rohres infolge Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf den Gummiverschluß tunlichst auszuschließen, wurde eine Glasbirne, deren Durchmesser etwas kleiner als der des Verbrennungsrohres war, mit ihrem Stiel in den Gummistopfen eingepaßt (vgl. Figur 1), das Einleitungsrohr durchgeschoben und das Ende des Stieles durch einen Gummischlauch abgedichtet. Dieser Teil des Rohres erwärmte sich nicht wesentlich während der Versuche.

Nach einigen Leerversuchen wurde das Verbrennungsrohr mit fünf ausgeglühten Quarzscheiben beschickt, die jedes etwa 1 g gereinigtes Kaliumperchlorat „Kahlbaum“ enthielten. Der Gang der Reduktion war folgender: zuerst wurden unter Durchleiten von Chlorwasserstoff alle Scheiben schwach erhitzt und dann das erste

vorsichtig stärker, bis Reaktion eintrat; dabei war die Verdampfung¹⁾ und auch das Verspritzen geringer Salzmengen so gut wie unvermeidlich. Nach Beendigung der Reaktion wurde weiter auf dunkle Rotglut erhitzt und der Inhalt des benachbarten Schiffchens auf dieselbe Art reduziert usw. Nun wurde im Chlorwasserstoffstrom erkalten gelassen und dann die Schiffchen mittels eines Platindrahtes, der in einem langen Glasstab eingeschmolzen war, aus dem Rohre geholt. Vorerst wurde das an den Rändern befindliche Salz vorsichtig entfernt, dann das festgebackene Kaliumchlorid durch einfaches Umdrehen der Schiffchen von eventuellen Verunreinigungen (aus dem oberen Teil des Rohres und von den Rändern des Schiffchens) befreit. Das Chlorid konnte durch Benetzen mit etwas Wasser leicht aufgelockert und mit Hilfe eines Platinspatels herausgeschoben werden. Das so gesammelte Salz blieb in Platingefäßen aufbewahrt, bis das ganze Kaliumperchlorat „Kahlbaum“ aufgearbeitet war. Nach dem Kristallisieren in Platinschalen bei -10° bis -15° wurde die Mutterlauge mittels eines gut gedämpften Filterstäbchens aus Berliner Porzellan²⁾ entfernt, das so erhaltene Chlorid getrocknet und geschmolzen, wobei eventuell noch vorhandenes Perchlorat sicher zerstört wurde. Die mikroskopische Prüfung ließ keine Verunreinigung erkennen und die Lösung verhielt sich gegen Methylorange vollkommen neutral. Nach nochmaligem Umkristallisieren wurde das Chlorid im Platintiegel auf 380° erhitzt und so zur Analyse verwendet. Ebenso wurden die aus Schlempekohle und Blätterasche gewonnenen Perchlorate in die Chloride verwandelt und gereinigt. Die Ausbeute aus Kaliumperchlorat „Kahlbaum“ war 5 g, aus dem der Schlempekohle ebenfalls 5 g und dem der Blätterasche 23 g Kaliumchlorid.

Chlorbestimmungen: Einwaagen von etwa 0,25 g Kaliumchlorid wurden in einem 600 cm^3 fassenden Becherglas in 200 cm^3 etwa 0,07 n-Salpetersäure gelöst, 50 cm^3 0,1 n-Silbernitratlösung unter Umschwenken aus einer Bürette zugelassen und zum Sieden erhitzt. Das Silberchlorid wurde nach 12 stündigem Stehen im Dunkeln durch einen bei 130° C getrockneten und gewogenen Porzellanfiltertiegel bei 20° abfiltriert, mit 200 cm^3 etwa 0,04 n-Salpetersäure bei der gleichen Temperatur gewaschen und getrocknet. Diese Operationen wurden alle im verdunkelten Raum vorgenommen; auch bei der Wägung wurde das Silberchlorid vor direktem Licht geschützt.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. R. SÄCHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 7.

²⁾ F. EMICH, „Lehrbuch der Mikrochemie“ (1926), 86.

Alle Wägungen wurden auf einer Mikrowaage von W. KUHLMANN ausgeführt und zwar mit dem dazugehörigen Gewichtssatz, dessen Gewichte von 1 g abwärts bis auf $\pm 0,2 \gamma$ geeicht waren. Die Einwaagen wurden in kleinen Wägegläschchen von etwa 6 g vorgenommen, welche, mit etwa 0,25 g Kaliumchlorid gefüllt, auf 130° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde das geschlossene Wägegläschchen mit Rehleder sauber abgewischt und 15 Minuten auf der Waagschale belassen, bevor man zur eigentlichen Wägung schritt. Nach dem Abfüllen des Kaliumchlorides wurde 15 Minuten später zurückgewogen. Die verwendeten Porzellanfiltertiegel hatten ein Gewicht von etwa 12 g und wurden erst mit Ammoniak und Wasser gereinigt, dann mit der als Waschflüssigkeit verwendeten Salpetersäure gewaschen und endlich unter denselben Bedingungen, wie sie unten bei der Rückwaage beschrieben sind, getrocknet und gewogen. Sie wurden nach Abnahme des Schutzdeckels mit einer Porzellantiegelzange aus den Quarzdreiecken, die in Exsiccatoren standen, herausgehoben, auf den Gummiring der Absaugtulpen gebracht, so daß sich der Filterboden etwa 3 cm unter dem Gummi befand, dann nach beendeter Filtration wiederum mit der Tiegelzange gehoben und bei 130° eine Stunde lang getrocknet. Hierbei saß der Tiegel ebenfalls in einem Quarzdreieck, auf welches ein Glastrichterchen mit rechtwinklig abgebogenem Rohr als Schutz vor Verunreinigungen so aufgesetzt war, daß es den Tiegel nicht berührte. Nach einstündigem Erkalten im Exsiccator wurde er, ebenso wie der als Tara verwendete Tiegel, auf die Waage gebracht und nach 15 Minuten gewogen¹⁾; nachher wurde der Nullpunkt ermittelt. Die Tiegel konnten bis auf $\pm 3 \gamma$ konstant gehalten werden.

Auf diese Art wurden alle Analysen von Herrn LANGER mit gegebenen Einwaagen sorgfältig ausgeführt. Wenn trotzdem ziemliche Differenzen auftreten, wie folgende Tabelle zeigt, sind diese sicherlich nicht auf die Ungenauigkeit der Wägungen zurückzuführen und fast ebensowenig auf die Arbeitsfehler, worunter auch die Löslichkeit des Silberchlorids in der Waschflüssigkeit und die Vornahme der Wägungen in Luft²⁾ verstanden werden sollen. Als Ursache dieser Differenzen betrachten wir die Inkonstanz des Wassergehaltes von Silberchlorid, das nur bei 130° getrocknet wurde³⁾ und vor allem die für Atomgewichtsbestimmungen nicht genügende Reinheit des zu den Einwaagen verwendeten Materials. Korrekturen auf den luftleeren Raum wurden nicht vorgenommen, da ihr Einfluß unterhalb der erreichten Fehlergrenzen zu liegen kommt und es sich überdies um vergleichende Bestimmungen handelt (vgl. Tabelle).

Die in der Tabelle angegebenen Atomgewichte des Kaliums wurden nach der Formel

$$\frac{\text{Einwaage mal M.-G. „AgCl“}}{\text{Gewogenes „AgCl“}} \text{ minus At.-G. „Cl“} = \text{At.-G. „K“}$$

¹⁾ E. SCHWARZ-BERGKAMPF, Z. analyt. Chem. 69 (1926), 321.

²⁾ E. ZINTL u. J. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 108.

³⁾ O. HÖNIGSCHMID u. J. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 100.

berechnet, wobei für das Atomgewicht von Chlor die Zahl 35,457 und als Logarithmus des Molekulargewichts von Silberchlorid 2,156361 verwendet wurde. Aus den etwas höher gefundenen Atomgewichten des Kaliums aus Schlempekohle ziehen wir keinen Schluß auf eine Anreicherung. Es handelt sich hier wohl um Unterschiede, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die drei analysierten Kaliumchloride wirkten auf die photographische Platte nicht merklich stärker ein, als ein Kaliumchlorid „Kahlbaum“ pro analysi mit Garantieschein.

Kaliumchlorid aus	Einwaage in g	Auswaage AgCl in g	Berechnetes Atomgewicht d. Kaliums
KClO ₄ „Kahlbaum“	0,24632	0,47376	39,07
„	0,25168	0,48392	39,09
Schlempekohle	0,23932	0,45988	39,14
„	0,25259	0,48513	39,17
Blätterrasche	0,25096	0,48254	39,09
„	0,24134	0,46394	39,11
„	0,25073	0,48217	39,08

Schlußwort

Das Kaliumisotop vom Atomgewicht „41“ wird weder in Schlempekohle noch in ausgereiften Zuckerrübenblättern in dem Maße angereichert, wie es nach den Untersuchungen von F. LORING und J. DRUCE¹⁾ im Kartoffelkraut der Fall ist. Um einen direkten Widerspruch zu vermeiden, muß man zu den Annahmen greifen, daß nach beendetem Wachstum die weitere Speicherung aufhört, das etwa angereicherte Isotop die Zelle verläßt und so das normale Verhältnis der Isotopen wiederhergestellt wird; oder auch, daß das Kaliumisotop vom Atomgewicht „41“ von Zuckerrüben nicht, von Kartoffelkraut aber sehr stark angereichert wird. Jedenfalls sollen diese Annahmen noch überprüft werden; mit der Isolierung des Kaliums, wie es sich in Zuckerrüben und Kartoffeln während ihres Wachstums vorfindet, wurde bereits begonnen.

¹⁾ F. LORING u. J. DRUCE, I. c.

Prag, Physikalisch-chemisches und Chemisches Institut der Deutschen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1931.